ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ

Χημεία

Γ΄ Λυκείου

H_2SO_4 H_2S HNO_3 CH_4 $C_6H_{12}O_6$ P_2O_5 H_3PO_4 SO_2 $CaCO_3$ $H_2C=CH_2$ $HC\equiv CH$ $CH_3COOC_2H_5$

Αντωνόπουλος Λεωνίδας

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΔΙΔΑΚΤΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ
ΑΘΗΝΑ

1

ΟΞΕΑ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

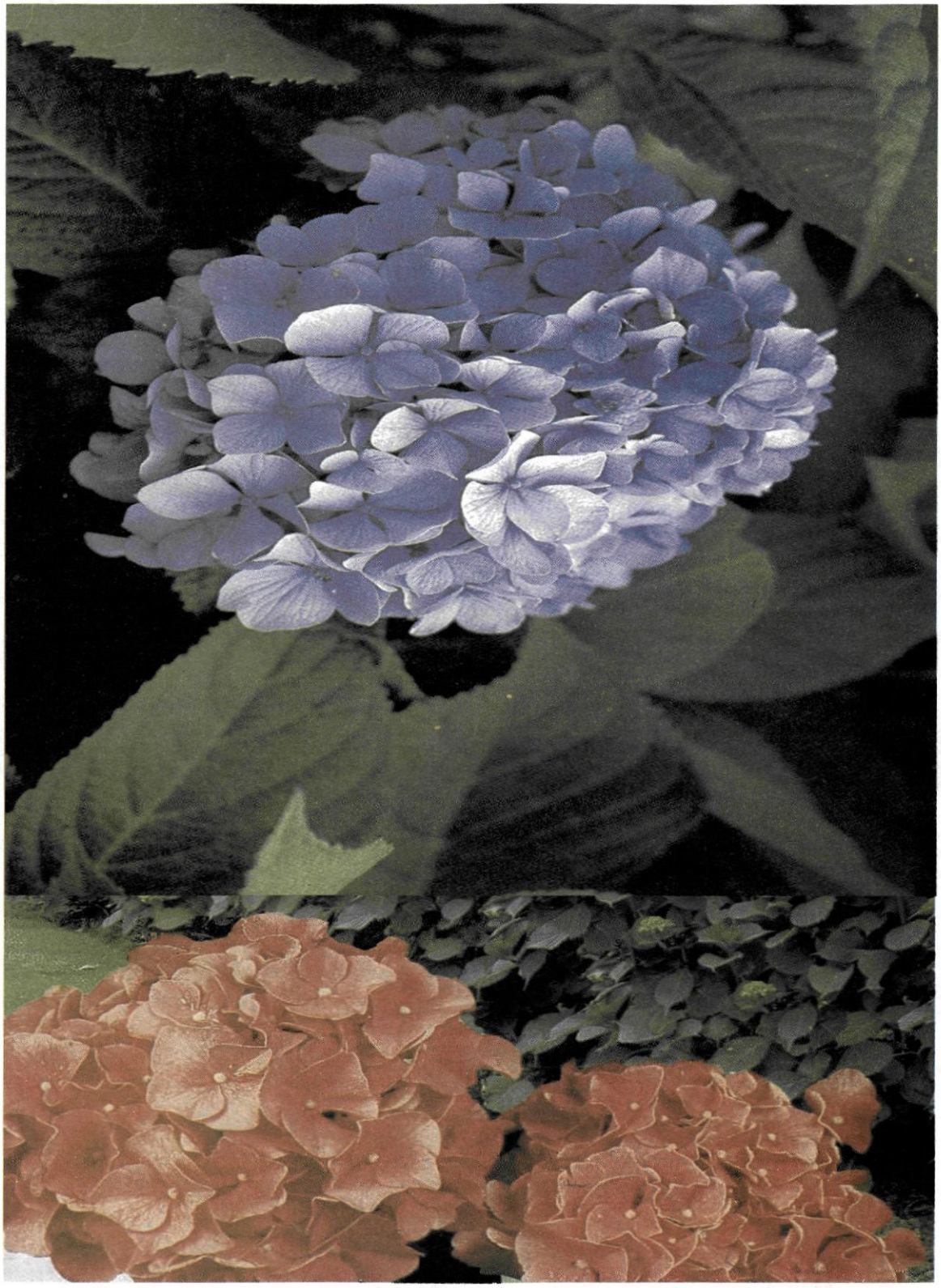
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.1 Οξέα και βάσεις κατά Brönsted - Lowry
1.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων
1.3 Ιοντισμός ασθενών οξέων, βάσεων και νερού - pH
1.4 Επίδραση κοινού ιόντος
1.5 Ρυθμιστικά διαλύματα
1.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση (οξυμετρία-αλκαλιμετρία)
1.7 Γινόμενο διαλυτότητας
Ερωτήσεις - προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι οξύ και τι βάση με τις αντιλήψεις του Arrhenius και των Brönsted - Lowry και να αναφέρεις χαρακτηριστικές διαφορές ανάμεσα στις δύο θεωρίες.
- Να αναγνωρίζεις από ένα σύνολο ουσιών ποια είναι τα συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων.
- Να ορίζεις τι είναι σχετική ισχύς ενός ηλεκτρολύτη με βάση το βαθμό ιοντισμού και τη σταθερά ιοντισμού. Να περιγράφεις τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ισχύς του ηλεκτρολύτη. Να ταξινομείς τους ηλεκτρολύτες (οξέα και βάσεις) σε ισχυρούς και ασθενείς.
- Να γράφεις τις χημικές εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και τις αντίστοιχες εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού για τα ασθενή μονοπρωτικά οξέα και βάσεις (K_a, K_b). Να υπολογίζεις τις τιμές των παρακάτω μεγεθών: αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, συγκεντρώσεις ιόντων στην ισορροπία, βαθμός ιοντισμού, σταθερά ιοντισμού, αν γνωρίζεις τις τιμές ορισμένων εξ αυτών.
- Να ορίζεις τι είναι σταθερά ιοντισμού του νερού, K_w. Να ορίζεις τι είναι pH και να ταξινομείς τα διαλύματα σε όξινα, βασικά και ουδέτερα με βάση τη τιμή του pH. Να υπολογίζεις το pH ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όταν γνωρίζεις τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη.
- Να περιγράφεις την επίδραση κοινού ιόντος και να αναφέρεις τις συνέπειες που έχει στο βαθμό ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη.
- Να ορίζεις τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα και να αναφέρεις τρόπους παρασκευής αυτών, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγείς τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων και να επισημαίνεις τη χρησιμότητα τους.
- Να ορίζεις τι είναι δείκτες, να εξηγείς τη δράση τους και να αναφέρεις τη χρησιμότητα τους στην ογκομετρική ανάλυση.
- Να ορίζεις τι είναι γινόμενο διαλυτότητας (K_s), να υπολογίζεις τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη και να προβλέπεις το σχηματισμό ή όχι ενός ιζήματος με βάση την τιμή του K_s.



Τα οξέα και οι βάσεις αποτελούν έννοιες θεμελιώδους σημασίας στη χημεία. Η χημεία των οξέων - βάσεων έχει πάρα πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, βιολογία, ιατρική, φαρμακευτική, γεωργία κλπ. Στην καθημερινή ζωή απίστευτα πράγματα μπορούν να ερμηνευθούν με τη λογική των οξέων - βάσεων. Για παράδειγμα τα άνθη της ορτανσία αλλάζουν χρώμα ανάλογα με το pH του χυμού τους. Δηλαδή τα άνθη διαθέτουν κάποιο δείκτη που αλλάζει χρώμα με το pH. Έτσι, υπάρχουν ορτανσίες που σε όξινα εδάφη έχουν μπλε άνθη, σε βασικά ροζ και σε ουδέτερα μοβ. Με ανάλογο τρόπο μπορούν να δοθούν κάποιες ερμηνείες για τις αλλαγές στα χρώματα των φύλλων των δέντρων το φθινόπωρο. Με τη ψύξη, δηλαδή, αλλάζει το pH (η τιμή του pH επηρεάζεται από τη θερμοκρασία), συνεπώς και το χρώμα των δεικτών που υπάρχουν στα φύλλα.

1 ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό επανερχόμαστε σε ένα «γνωστό» θέμα. Στα «οξέα, βάσεις και άλατα». Όμως τώρα έχουμε «περισσότερα βέλη στη φαρέτρα μας». Μπορούμε πια να αναβαθμίσουμε τις γνώσεις μας πάνω στους ηλεκτρολύτες, βασισμένοι αφενός στις θεωρίες του *χημικού δεσμού* και αφετέρου στη *χημική ισορροπία*. Έτσι, θα ξεκινήσουμε με το μηχανισμό της διάστασης των ιοντικών ή ιοντισμού των μοριακών ενώσεων και τον καθοριστικό ρόλο του νερού. Θα προχωρήσουμε με τη θεωρία των Brönsted - Lowry, ώστε να περιλάβουμε περισσότερες αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων (εξουδετερώσεις). Στη συνέχεια θα γίνει η διάκριση των ηλεκτρολυτών σε ισχυρούς και ασθενείς, στηριζόμενοι κατά κύριο λόγο στη σταθερά ιοντισμού (που είναι μια σταθερά ισορροπίας) και όχι απλά μόνο στο βαθμό ιοντισμού, που είναι η απόδοση της αντίδρασης ιονισμού. Ο αυτοϊοντισμός του νερού θα δώσει τη βάση για τον καταρτισμό της κλίμακας του pH. Η αρχή του *Le Chatelier* θα κάνει την επίδραση κοινού ιόντος «εύκολη υπόθεση». Έτσι, ερμηνεύεται και η δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, των οποίων ο ρόλος έχει μεγάλη σημασία στη φυσιολογία και το περιβάλλον. Το πρώτο μέρος του κεφαλαίου κλείνει με μια εργαστηριακή εφαρμογή των αντιδράσεων οξέων - βάσεων, τον ογκομετρικό προσδιορισμό οξέων ή βάσεων. Στην εφαρμογή αυτή οι δείκτες οξυμετρίας - αλκαλιμετρίας παίζουν καθοριστικό ρόλο. Το κεφάλαιο τελειώνει με μια ετερογενή ισορροπία, την ισορροπία μεταξύ *ιζήματος* και του υπερκείμενου κορεσμένου διαλύματος, που είναι γνωστή ως γινόμενο διαλυτότητας.

Ηλεκτρολύτες –Βασικές γνώσεις

Οι ηλεκτρολύτες, όπως θα θυμάστε, είναι μια μεγάλη τάξη ενώσεων που χαρακτηρίζονται από την *ηλεκτρική αγωγιμότητα* των , υδατικών, τους διαλυμάτων και των τηγμάτων τους. Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων, που κυρίως μας ενδιαφέρει, οφείλεται στην δημιουργία μέσα στο διάλυμα και σαν αποτέλεσμα της διάλυσης *ιόντων* τα οποία είναι οι φορείς του ρεύματος. Τα θετικά ιόντα είναι γνωστά σαν *κατιόντα* και τα αρνητικά φορτισμένα σαν *ανιόντα* (μια και σε μια *ηλεκτρόλυση* θα οδεύουν στην *κάθοδο(–)* και στην *άνοδο* (+), αντίστοιχα).

Ο μηχανισμός τώρα με τον οποίο δημιουργούνται τα ιόντα κατά την διάλυση εξαρτάται από το είδος του δεσμού του ηλεκτρολύτη. Έτσι μια ένωση που είναι καθαρά ιοντικού δεσμού –ετεροπολικού, όπως τα

άλατα και ορισμένες *βάσεις– διίσταται πλήρως* απελευθερώνοντας τα ήδη υπάρχοντα ιόντα, π.χ.

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,Cl^-\,,\ Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-$$

Αν όμως η ένωση είναι μοριακού –ομοιοπολικού– δεσμού, τότε έχουμε ιοντισμό δηλαδή αντίδραση του ηλεκτρολύτη με το νερό (διαλύτη) γενικότερα). Κάθε όμως αντίδραση μπορεί να είναι πλήρης (ποσοτική) ή *αμφίδρομος*. Στην τελευταία αποκαθίσταται μια, δυναμική, *ισορροπία* μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Σε αδρές γραμμές στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών η ισορροπία μπορεί να περιγραφεί σαν εξίσωση του αριθμό των μορίων τα οποία ιοντίζονται με εκείνα τα οποία επαναδημιουργούνται με συνένωση των ιόντων.

Η κατάσταση της ισορροπίας, είτε χημική, είτε ιοντική, είτε οποιαδήποτε, χαρακτηρίζεται από την σταθερότητα των *συγκεντρώσεων* των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Εκφράζεται δε, από τον νόμο της ισορροπίας που για την απλή αντίδραση

$$A + B \rightleftharpoons \Gamma + \Delta,$$

έχει την μορφή:

$$K_c = \frac{[\Gamma]\cdot[\Delta]}{[A]\cdot[B]}$$

Οι συγκεντρώσεις των σωμάτων είναι εκείνες οι οποίες υπάρχουν μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας και αφορούν βέβαια σώματα διαλυμένα (π.χ. ιοντική ισορροπία) ή αέρια (χημική ισορροπία).

Έτσι ένα ισχυρό οξύ όπως το HCl ιοντίζεται πλήρως :

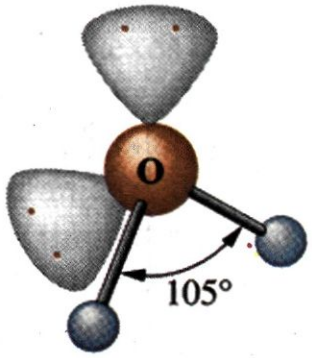
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-\ ,$$

ενώ ένα ασθενές θα αντιδρά μερικώς μέχρις αποκατάστασης ισορροπίας π.χ. : $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

1.1 Οξέα - Βάσεις

Ιοντικά υδατικά διαλύματα

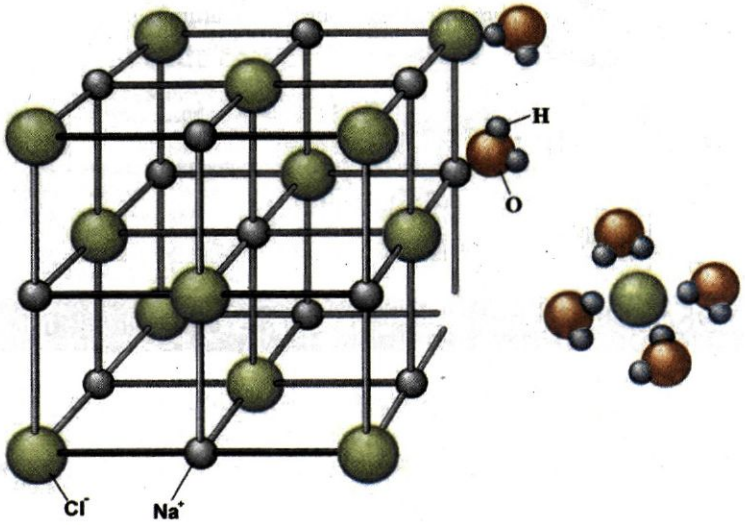
Ο ρόλος των διαλυμάτων είναι σημαντικότατος. Για παράδειγμα οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται σε διαλύματα, καθώς ο διαλύτης φέρνει σε στενή επαφή τα αντιδρώντα συστατικά, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνει. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε κατά κύριο λόγο τα ιοντικά υδατικά διαλύματα, όπου ο διαλύτης είναι το νερό (H_2O). Το νερό έχει μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του, που οφείλονται στη μοριακή δομή του (βλέπε σχήμα 1.1) και της μεγάλης αφθονίας του στη φύση.



ΣΧΗΜΑ 1.1 Εικονική παρουσίαση της δομής του νερού με μοριακό μοντέλο.

Οι ιοντικές ενώσεις γενικώς διαλύονται στο νερό. Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται ευδιάλυτες και αυτές που διαλύονται λίγο, δυσδιάλυτες. Ο μηχανισμός της διάλυσης συνοπτικά έχει ως εξής. Το νερό, λόγω της πολικότητας του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή διάσταση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2. Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπούν ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ένα ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση). Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε:

Ηλεκτρολυτική διάσταση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.



ΣΧΗΜΑ 1.2 Διαγραμματική παρουσίαση της διάλυσης ιοντικής ένωσης, π.χ. NaCl, στο νερό.

Η διάσταση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. του NaCl, συμβολίζεται ως εξής:

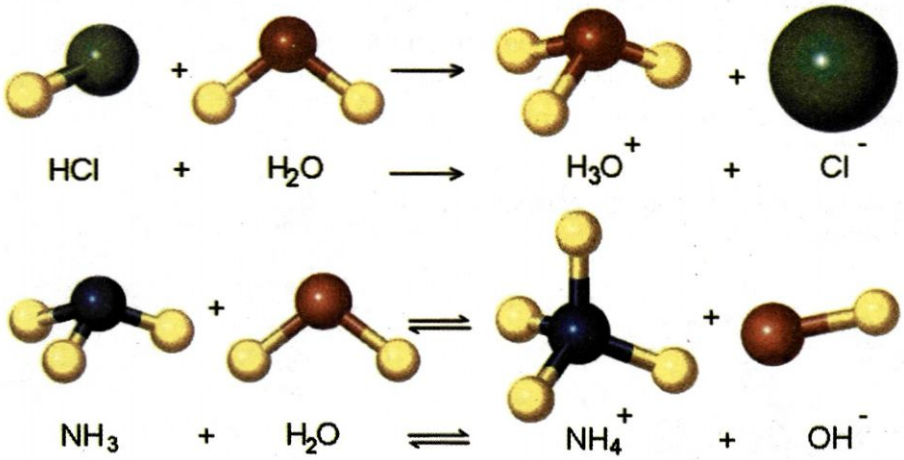
$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(H_2O)_\chi + Cl^-(H_2O)_y$$

ή απλούστερα $NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται πλήρως. Μ' αυτόν τον τρόπο διίστανται τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων (π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών).

Από τις ***ομοιοπολικές ενώσεις***, άλλες θεωρούνται πρακτικά αδιάλυτες στο νερό, π.χ. εξάνιο, και άλλες διαλύονται στο νερό. Από αυτές που διαλύονται στο νερό, άλλες δημιουργούν μοριακά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια και άλλες αντιδρούν με το νερό, δημιουργώντας ιόντα (ιοντικά διαλύματα). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται ***αντιδράσεις ιοντισμού***. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις τέτοιων ενώσεων, που οδηγούν σε ιοντικά διαλύματα, είναι το HCl και η NH_3. Στην πρώτη περίπτωση, πρακτικά, όλα τα μόρια του HCl δίνουν πρωτόνιο στο H_2O, δημιουργώντας ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και Cl^-. Έχουμε δηλαδή ***πλήρη ιοντισμό***. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, ένα πολύ μικρό ποσοστό των μορίων της NH_3 δέχεται πρωτόνια από το H_2O, σχηματίζοντας ιόντα NH_4^+ και OH^-. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ***μερικό ιοντισμό***. Συμπερασματικά έχουμε:

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένώσης είναι η αντίδραση των μορίων αυτής με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων.



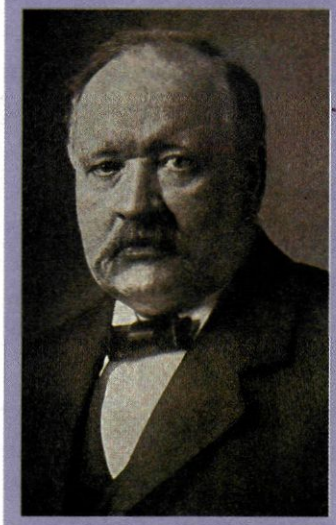
ΣΧΗΜΑ 3.3 Εικονική παρουσίαση με μοριακά μοντέλα **α.** του πλήρη ιοντισμού του HCl στο νερό **β.** του μερικού ιοντισμού της NH_3 στο νερό.

Οξέα -Βάσεις κατά Brönsted - Lowry

Έχουμε ήδη αναφερθεί στις απόψεις του ***Arrhenius***, γύρω από τους ηλεκτρολύτες, στην Α΄ Λυκείου. Σύμφωνα μ΄ αυτές έχουμε:

Θεωρία Arrhenius	Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν H^+ Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν OH^-

• Συχνά στη βιβλιογραφία γίνεται αδιάκριτη χρήση των όρων: διάσταση, ιοντισμός, ιονισμός.



Svante Arrhenius (1859 - 1927) Σουηδός χημικός. Τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1903 για τη θεωρία του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης. Συχνά του άρεσε να διηγείται την υποδοχή που του επεφύλαξε η επιστημονική κοινότητα για τις αντιλήψεις του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης:
« ...έτρεξα στον καθηγητή μου Cleve, που τόσο εκτιμούσα (στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας) και του ανακοίνωσα με ενθουσιασμό την ανάπτυξη μιας θεωρίας που είχα διαμορφώσει για την ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών.
«Χάρηκα πολύ και για σας!!! » μου απάντησε κοφτά. Πολύ αργότερα μου εκμυστηρεύτηκε, πόσο ανόητες του φάνηκαν, τότε, οι σκέψεις μου ....».
Οι αντιλήψεις του Arrhenius, πολύ δύσκολα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές την εποχή που διατυπώθηκαν, αφού, ακόμα η παρουσία του ηλεκτρονίου ήταν αμφισβητήσιμη.

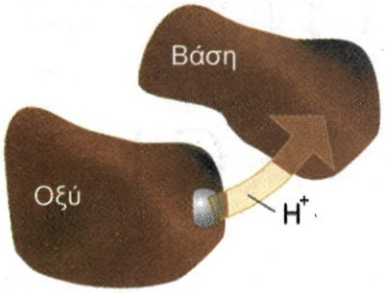
Όμως, υπάρχουν και άλλες θεωρίες σχετικά με τα οξέα και τις βάσεις, πιο γενικές, χωρίς τον περιορισμό που βάζει η θεωρία του Arrhenius, δηλαδή το νερό να είναι διαλυτικό μέσο. Οι σημαντικότερες είναι των:

α. Brönsted - Lowry

β. Lewis

Απ΄ αυτές ιδιαίτερα «βολική» για τη μελέτη των ιοντικών διαλυμάτων είναι των Brönsted - Lowry. Σύμφωνα με τις απόψεις των Brönsted -Lowry, τα οξέα και οι βάσεις ορίζονται :

Θεωρία Brönsted - Lowry	Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια



ΣΧΗΜΑ 1.4 Διαγραμματική απεικόνιση του ορισμού οξέος - βάσης κατά Brönsted - Lowry.

Στο παράδειγμα ιοντισμού του HF: $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

το HF είναι οξύ, ως δότης πρωτονίων και το H_2O βάση, ως δέκτης πρωτονίων. Για την προς τα αριστερά αντίδραση, οξύ είναι το οξώνιο H_3O^+ και βάση το ιόν F^-.

Με την ίδια σκέψη ο ιοντισμός της NH_3 έχει τη μορφή :

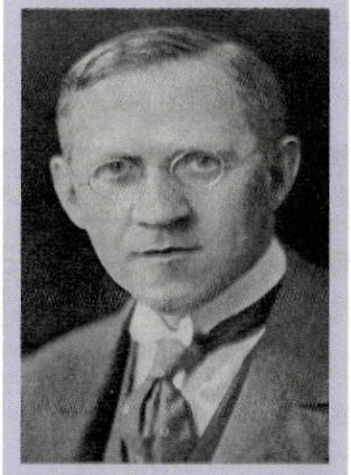
$$\underset{\text{βάση}}{NH_3} + \underset{\text{οξύ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση}}{OH^-}$$

Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brönsted - Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, παρατηρούμε ότι:

➢ *Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.*

Με άλλα λόγια, για να δράσει ένα σώμα ως οξύ πρέπει να υπάρχει μια ουσία που να μπορεί να δεχτεί πρωτόνια (βάση), και αντίστοιχα, για να δράσει ένα σώμα ως βάση πρέπει να υπάρχει μια ουσία που μπορεί να δώσει πρωτόνια (οξύ). Για παράδειγμα το καθαρό αέριο ξηρό HCl δεν εκδηλώνει όξινο χαρακτήρα. Οι όξινες ιδιότητες του HCl εκδηλώνονται, όταν αυτό διαλυθεί στο νερό (το νερό παίζει το ρόλο της βάσης). Με ανάλογο σκεπτικό στην οξειδοαναγωγή, δεν εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας, και αντίστροφα.

Johanes Brönsted (1879 - 1947) Δανός χημικός και χημικός μηχανικός. Καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης. Διακρίθηκε για τις αντιναζιστικές του αντιλήψεις στη διάρκεια του Β΄ παγκοσμίου πολέμου. Εξελέγη βουλευτής το 1947, όμως δεν πρόλαβε να χαρεί τη νίκη του, λίγους μήνες αργότερα πέθανε.



Thomas Lowry (1874 - 1936) Άγγλος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Λονδίνου. Οι Brönsted και Lowry, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, διατύπωσαν την ομώνυμη θεωρία περί οξέων και βάσεων. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι την αντίληψη αυτή περί οξέων (ότι είναι δηλαδή δότες πρωτονίων) πρώτος διατύπωσε ο καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Manchester Lapworth (1872 - 1941), του οποίου μαθητής ήταν ο Lowry.

➢ *Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.*

Όσο μάλιστα ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο). Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ. Αν συμβολίσουμε ένα οξύ ΗΑ, μπορούμε να γράψουμε:

$$\underset{\text{οξύ}}{HA} \rightarrow \underset{\text{πρωτόνιο}}{H^+} + \underset{\text{βάση}}{A^-}$$

Η βάση A^- λέγεται συζυγής του οξέος ΗΑ και το οξύ ΗΑ λέγεται συζυγές της βάσης A^-. ***Το δε ζεύγος* ΗΑ *και* A^- *λέγεται συζυγές ζεύγος.***

Αν συμβολίσουμε μια βάση με Β, μπορούμε να γράψουμε:

$$\underset{\text{βάση}}{B} + H^+ \rightarrow \underset{\text{οξύ}}{HB^+}$$

Το οξύ HB^+ λέγεται συζυγές της βάσης Β και η βάση Β λέγεται συζυγής του οξέος HB^+. ***Το ζεύγος* HB^+ *και* Β *λέγεται συζυγές ζεύγος.***

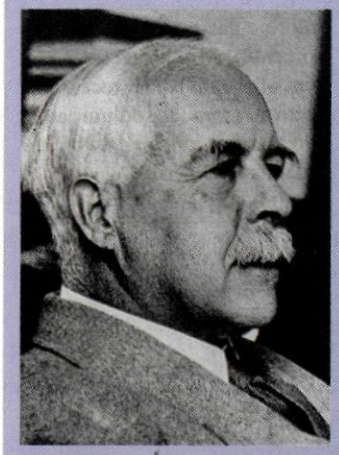
Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ένα οξύ διαφέρει από τη συζυγή του βάση κατά ένα πρωτόνιο (δηλαδή κατά ένα πυρήνα ατόμου Η). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών ζευγών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών οξέων - βάσεων

Παραδείγματα συζυγών - ζευγών	
ΟΞΥ	ΒΑΣΗ
HCl	Cl^-
HF	F^-
H_2S	HS^-
HS^-	S^{2-}
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
NH_4^+	NH_3
NH_3	NH_2^-

Το H_2O, στην μεν ισορροπία $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$ παίζει το ρόλο της βάσης, στη δε ισορροπία: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ παίζει το ρόλο του οξέος.

➢ Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται ***αμφιπρωτικές ή αμφολύτες.***



Lewis (1875-1946)
Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis: Οξύ είναι ο δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. $AlCl_3$ και βάση ο δότης ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. NH_3.

• Η ονομασία πρωτόνιο, χρησιμοποιείται ως συνώνυμη του H^+, καθώς η απώλεια ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του Η αφήνει μόνο τον πυρήνα του ατόμου, δηλαδή ένα πρωτόνιο. Ωστόσο, τα πρωτόνια είναι τόσο δραστικά, ώστε σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς με άλλες ενώσεις π.χ. παρουσία νερού σχηματίζουν H_3O^+.

- *Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα*, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.1.
- *Η θεωρία των Brönsted - Lowry είναι πολύ γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.*

1.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων

Εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού οξέων και βάσεων

Η διάσταση ή ιοντισμός των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, όπως αναφέραμε, οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η NH_3. Σ΄ αυτές η διάσταση, ή ακριβέστερα ο ιοντισμός για να διακρίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσταση των ιοντικών ενώσεων, μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά τις απόψεις των Brönsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής. Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μια γενική έκφραση της ικανότητας που έχουν αυτοί να διίστανται ή ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς. Ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι ο βαθμός ιοντισμού (α).

- *Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).*

Λέμε ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, γιατί η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα. Για το λόγο αυτό η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως με βάση τη σταθερά ιοντισμού (που θα δούμε αργότερα) της οποίας η τιμή σε αραιά διαλύματα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης κοινού ιόντος.

Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος π.χ. HCl είναι μονόδρομη:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι $\alpha = 1$.

Ισχυρά οξέα είναι τα : HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

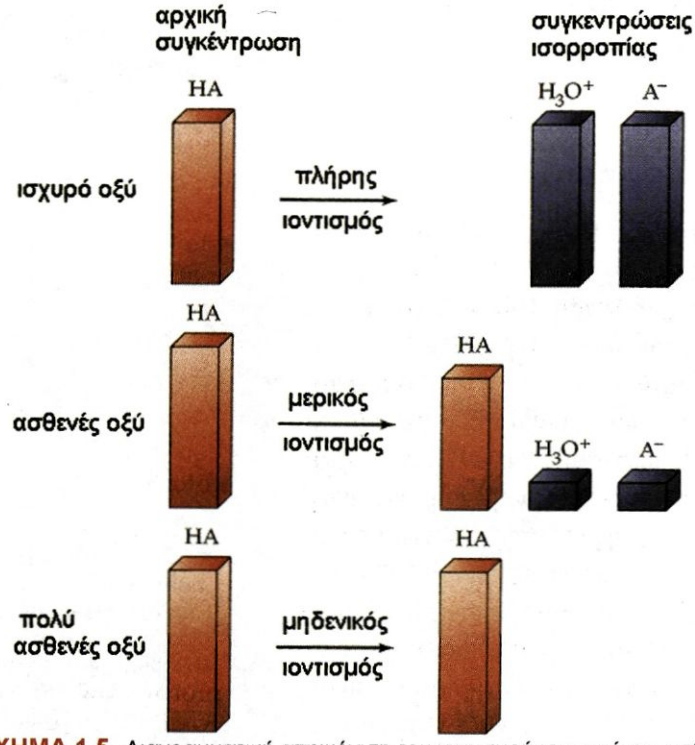
- Γενικά ο μηχανισμός ηλεκτρολυτικής διάστασης των ηλεκτρολυτών αναφέρεται απλά ως διάσταση

- Ο βαθμός ιοντισμού (α) εξαρτάται από τη:
1. **φύση του ηλεκτρολύτη.** (βλέπε σχέση ισχύος και μοριακής δομής ηλεκτρολύτη).
2. **φύση του διαλύτη.** Για παράδειγμα το CH_3COOH σε υδατικό διάλυμα είναι ασθενές οξύ, ενώ σε υγρή αμμωνία συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.
3. **θερμοκρασία.** Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο η τιμή του α αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση.
4. **συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.** Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση τόσο η τιμή του α μειώνεται
5. **παρουσία κοινού ιόντος**. Στην περίπτωση αυτή η τιμή του α μειώνεται .

- Ο βαθμός ιοντισμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος των ηλεκτρολυτών, με την προϋπόθεση ότι η σύγκριση των ηλεκτρολυτών γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, στον ίδιο διαλύτη, χωρίς να υπάρχει παρουσία κοινού ιόντος.

Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος π.χ. του HF στο νερό συμβολίζεται ως εξής: $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

Άλλα συνήθη ασθενή οξέα είναι: HCN, HClO, HCOOH, CH_3COOH.



ΣΧΗΜΑ 1.5 Διαγραμματική απεικόνιση του ιοντισμού ισχυρού και ασθενούς οξέος

Διπρωτικά ονομάζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε δύο βήματα, π.χ. το H_2S ιοντίζεται σύμφωνα με το σχήμα:

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$ και $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$

Με ανάλογο σκεπτικό τα ***τριπρωτικά*** οξέα, όπως είναι το H_3PO_4 ιοντίζονται σε τρία στάδια.

Οι βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως στο H_2O ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα φέρνουμε την αμμωνία NH_3.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Όπως αναφέραμε, βάση μπορεί να είναι και ένα ιόν π.χ. το F^-, του οποίου ο ιοντισμός στο νερό είναι: $F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$

Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και ιδιαίτερα, από ***την ηλεκτραρνητικότητα*** και ***το μέγεθος*** αυτού. Έτσι,

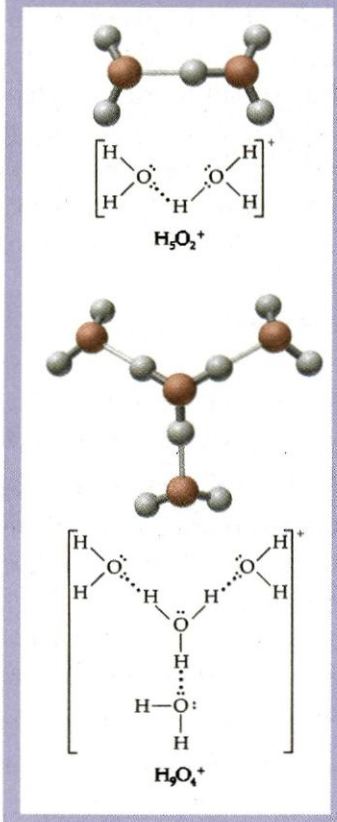
➢ ***Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.***

• Τα ισχυρά οξέα στην πραγματικότητα δεν ιοντίζονται 100%, αλλά θεωρούμε ότι ιοντίζονται πλήρως.

• **Ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά Arrhenius**

Οξέα: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).
Βάσεις: Τα υδροξείδια των μετάλλων της ΙΑ και ΙΙΑ ομάδας του περιοδικού πίνακα, που είναι διαλυτά στο νερό.
Άλατα: όλα τα διαλυτά στο νερό άλατα.

• Το ιόν του οξωνίου H_3O^+ ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ιόντων π. χ. $H_5O_2^+$ ή $H_9O_4^+$, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:

$$H\text{-}CH_3 < H\text{-}NH_2 < H\text{-}OH < H\text{-}F$$

Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο Χ, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού Η-Χ, διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+. Επίσης,

➢ ***Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς του οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.***

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:

$$HF < HCl < HBr < HI.$$

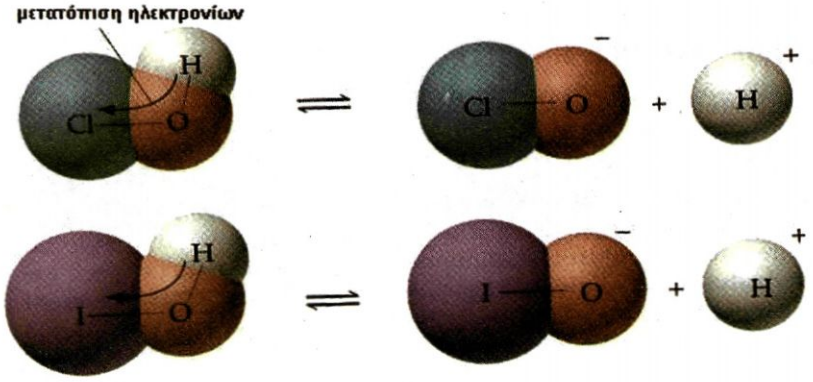
Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του Χ, ο δεσμός Η-Χ εξασθενίζει, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+.

Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. ***Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.***

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα προκαλούν το ***-Ι επαγωγικό φαινόμενο***. Η σειρά αύξησης του –Ι επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

$$C_6H_5\text{-} < \text{-}NH_2 < \text{-}OH < \text{-}I < \text{-}Br < \text{-}Cl < \text{-}F < \text{-}CN < \text{-}NO_2.$$

➢ ***Το -Ι επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό Η-Χ με αποτέλεσμα, να αποσπάται ευκολότερα το H^+, δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.***



ΣΧΗΜΑ 1.6 Το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το χλώριο, «τραβά» εντονότερα το ζευγάρι ηλεκτρονίων του δεσμού Ο-Η, απ' ότι το ιώδιο. Το χλώριο, δηλαδή, προκαλεί εντονότερο -Ι επαγωγικό φαινόμενο σε σύγκριση με το ιώδιο Έτσι, ο δεσμός Ο-Η γίνεται ασθενέστερος στην περίπτωση του HClO και η απόσπαση του H^+ γίνεται ευκολότερα. Γι' αυτό και το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO.

Με ανάλογους κανόνες καθορίζεται ο βασικός χαρακτήρας των ηλεκτρολυτών. Έτσι,

➢ ***Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στο περιοδικό πίνακα.***

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά: $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.

• Γενικά όξινος χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου Χ αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από πάνω προς τα κάτω στο περιοδικό πίνακα. Σε γενικές γραμμές η ισχύς των βάσεων ακολουθεί τον αντίθετο δρόμο αυτού της ισχύος των οξέων, δηλαδή, ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου ψ αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια π.χ. μέταλλα προκαλούν το ***+I επαγωγικό φαινόμενο***. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

$H- < CH_3- < C_2H_5- < -(CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C- < COO^- < O^-$

- ***η παρουσία ενός υποκαταστάτη π.χ. CH_3- , που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+, οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.***

Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3.

Παράδειγμα 1.1

Με βάση τη μοριακή δομή ποιο προβλέπεται να είναι ισχυρότερο οξύ, το H_2SO_3 ή το H_2SO_4 και γιατί;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η παρουσία ενός επιπλέον ατόμου Ο στο μόριο του H_2SO_4 αυξάνει, λόγω το -I επαγωγικού φαινομένου, την ισχύ του H_2SO_4 έναντι του H_2SO_3.

Παράδειγμα 1.2

Πώς με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σχετική σειρά ισχύος των οξέων σε υδατικά διαλύματα

$CCl_3COOH > CHCl_2COOH > CH_2ClCOOH > CH_3COOH$;

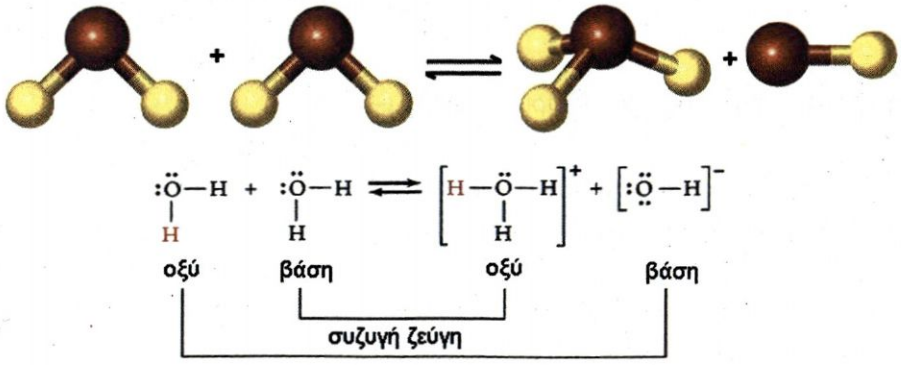
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ερμηνεία δίνεται με βάση το -I επαγωγικό φαινόμενο, που προκαλούν τα άτομα Cl, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6.

1.3 Ιοντισμός οξέων, βάσεων και νερού - pH

Ιοντισμός του νερού - pH

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά και μόνο από μόρια νερού. Μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας της αγωγιμότητας του νερού, έδειξαν ότι στο καθαρό νερό υπάρχουν ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και OH^- (υδροξειδίου). Τα ιόντα αυτά προκύπτουν λόγω του **ιοντισμού** του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 1.7 Διαγραμματική απεικόνιση του αυτοϊοντισμού του νερού.

Η αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού του νερού:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

έχει μια σταθερά χημικής ισορροπίας, η οποία ονομάζεται **σταθερά ιοντισμού** ή **γινόμενο ιόντων του νερού**, συμβολίζεται με K_w και δίνεται από τη σχέση,

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

Στη σχέση αυτή δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του νερού, όπως γενικώς συμβαίνει σε όλους τους νόμους χημικής ισορροπίας αραιών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με :

$$[\,H_20] = \frac{1000\,g}{L} \text{ ή } \frac{\frac{1000}{18}\,mol}{L} = 55{,}5\ M,$$

κάνοντας την παραδοχή, ότι σε 1 L νερού περιέχονται 1000 g νερού, δηλαδή ότι το διάλυμα είναι πολύ αραιό και ότι η πυκνότητα του νερού είναι $\rho = 1\ g\ mL^{-1}$ (25 °C)

Η K_w, όπως γενικώς συμβαίνει στις σταθερές ισορροπίας αραιών υδατικών διαλυμάτων, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες. Στους 25 °C ισχύει:

$$K_w = 10^{-14} \quad (25\ °C)$$

Επίσης οι μονάδες του K_w (mol^2/L^2) χάριν ευκολίας παραλείπονται, όπως συνήθως γίνεται και στις άλλες σταθερές ισορροπίας.

Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε, ότι η ισορροπία ιοντισμού του νερού γίνεται σε όλα τα υδατικά διαλύματα, ως εκ τούτου σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση: $[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$ (στους 25 ºC)
Στο καθαρό νερό: αν θέσουμε $[H_3O^+] = [OH^-] = x$ M, τότε $x^2 = 10^{-14}$ ή $x = 10^{-7}$ M. Δηλαδή,

- ***Στο καθαρό νερό στους 25 ºC έχουμε:*** $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ***M***
- ***Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25 ºC που περιέχει οξύ έχουμε:***

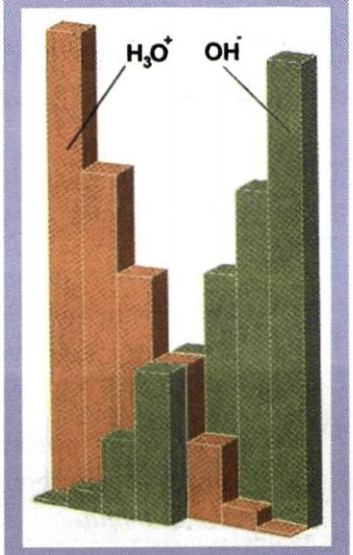
$$[H_3O^+] > 10^{-7}\ M \text{ και } [OH^-] < 10^{-7}\ M.$$

Π.χ. αν $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M, τότε από τη σχέση $[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$ προκύπτει ότι $[OH^-] = 10^{-9}$ M. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στα όξινα υδατικά διαλύματα υπάρχουν και ιόντα OH^- που προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Αντίστοιχα,

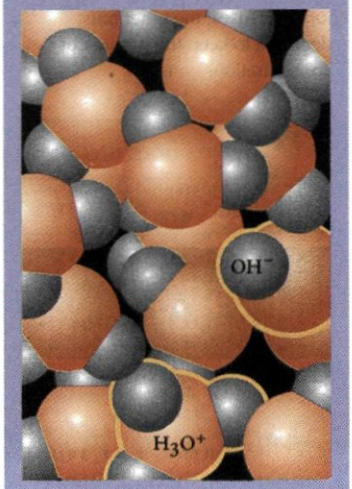
- ***Σε ένα βασικό υδατικό διάλυμα στους 25 ºC έχουμε:***

$$[OH^-] > 10^{-7}\ M \text{ και } [H_3O^+] < 10^{-7}\ M.$$

Συνοπτικά καταλήγουμε στον ακόλουθο πίνακα:



Το γινόμενο των συγκεντρώσεων ιόντων H_3O^+ και OH^- παραμένει σταθερό. Δηλαδή, όσο μεγαλώνει η τιμή του ενός τόσο πέφτει η τιμή του άλλου



Ο ιοντισμός του νερού γίνεται σε πάρα πολύ μικρό ποσοστό. Δηλαδή, σε διακόσια περίπου εκατομμύρια μόρια νερού, ένα μόνο μόριο έχει ιοντιστεί. Στο καθαρό νερό στους 25 °C ισχύει : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 ºC :	$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 10^{-14}$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 ºC	$[H_3O^+] = 10^{-7}$ M $= [OH^-]$
Σε όξινα διαλύματα / 25 ºC	$[H_3O^+] > 10^{-7}$ M $> [OH^-]$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 ºC	$[H_3O^+] < 10^{-7}$ M $< [OH^-]$

Πολλά φυσικοχημικά φαινόμενα εξαρτώνται από την ***οξύτητα***, δηλαδή την συγκέντρωση των H_3O^+ του διαλύματος. Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών της συγκέντρωση H_3O^+ ο Sörensen εισήγαγε το 1909 την έννοια του pH:

➢ ***Το pH (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα.***

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

δηλαδή, αν $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M, τότε $pH = -\log 10^{-3} = 3$.

Ομοίως ορίστηκε το pOH (πε-οχά):

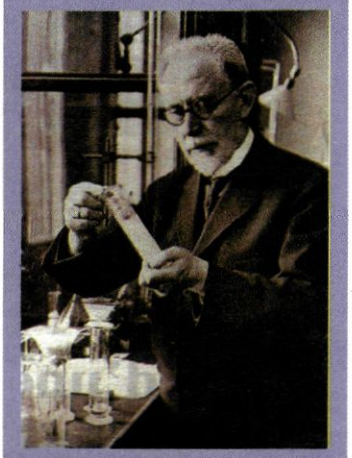
$$pOH = -\log [OH^-]$$

και γενικά **pX = - logX.**

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στον πίνακα:

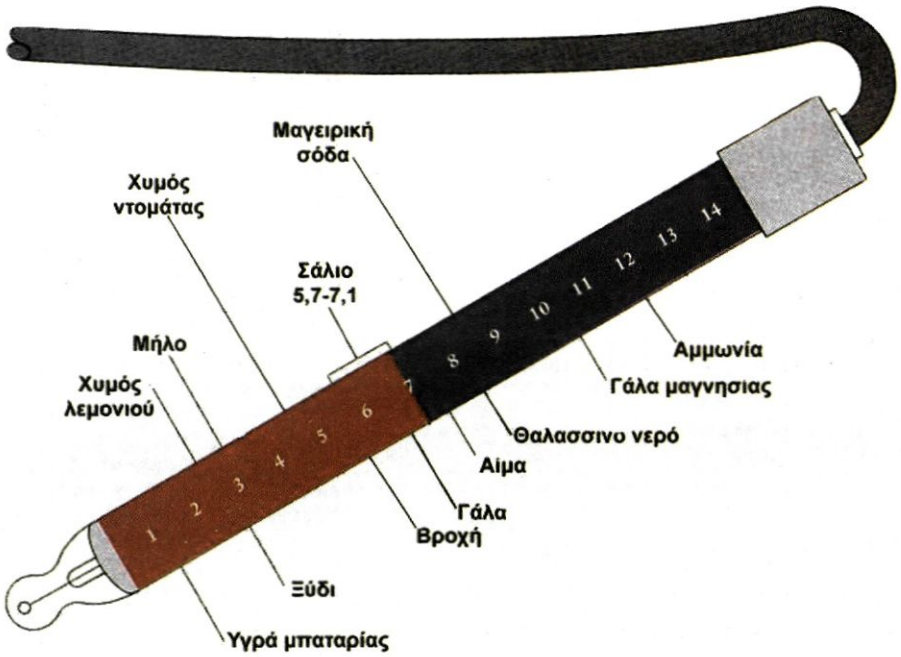
Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 ºC:	pH + pOH = 14
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 ºC	pH = 7 = pOH
Σε όξινα διαλύματα / 25 ºC	pH < 7 < pOH
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 ºC	pH > 7 > *p*OH

Δηλαδή, σε όλα τα υδατικά διαλύματα υπάρχουν H_3O^+ και OH^-. Αν σε μια άσκηση μας ζητάνε να υπολογίσουμε τις τιμές των : $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH και pOH, είναι προφανές ότι αν βρούμε την τιμή ενός εξ' αυτών, εύκολα μπορούμε να βρούμε τις τιμές των υπολοίπων. Π.χ. αν γνωρίζουμε ότι $[OH^-] = 10^{-3}$ M εύκολα υπολογίζουμε την τιμή $[H_3O^+] = 10^{-11}$ M και στη συνέχεια των pH = 11 και pOH = 3.



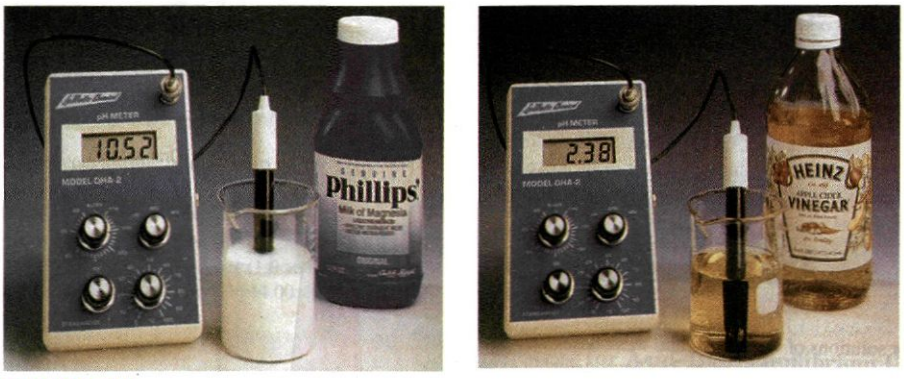
S.P.L. Sörensen (1868 - 1939). Δανός χημικός. Διετέλεσε διευθυντής στα εργαστήρια της ζυθοποιίας Carlsberg. Το 1909 εισήγαγε την κλίμακα *p*H (πε-χα) για το χαρακτηρισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Το επιστημονικό του έργο συμπεριλαμβάνει επίσης την ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών, τη σύνθεση αμινοξέων και τη μελέτη της ζύμωσης.

• Επεκτείνοντας την έννοια του pH ορίζουμε :
$pK_w = -\log K_w$
$pK_a = -\log K_a$
$pK_b = -\log K_b$



ΣΧΗΜΑ 1.8 Τιμές pH ορισμένων γνωστών διαλυμάτων.

Η γνώση της τιμής του pH είναι πρωταρχικής σημασίας στη βιομηχανία, αναλυτική χημεία, βιοχημεία, ιατρική κλπ. Για παράδειγμα τα διάφορα υγρά στον οργανισμό μας , όπως το αίμα, το γαστρικό υγρό κλπ. θα πρέπει να έχουν περίπου σταθερό pH ή να μεταβάλλονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια pH. Επίσης στη βιομηχανία πολλές χημικές - βιοχημικές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH και τα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ελέγχονται με βάση την τιμή του pH. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται σε πρώτη προσέγγιση με τη βοήθεια των δεικτών, που θα εξετάσουμε παρακάτω, ή ακριβέστερα με τη βοήθεια ενός οργάνου που λέγεται πεχάμετρο. Το πεχάμετρο είναι από τα πλέον δημοφιλή και απαραίτητα όργανα σε κάθε χημικό εργαστήριο.



ΣΧΗΜΑ 1.9 Προσδιορισμός της τιμής pH με πεχάμετρο σε: α. γάλα της μαγνησίας - διάλυμα $Mg(OH)_2$ β. ξύδι - διάλυμα CH_3COOH.

Διαλύματα ισχυρών οξέων - ισχυρών βάσεων

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε διαλύματα ουσιών, οι οποίες ιοντίζονται πλήρως στο νερό, όπως είναι τα διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ισχυρών οξέων είναι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει :

- ***HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και το H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).***

Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιονίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε, ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό. Ο πλήρης ιονισμός των οξέων αυτών γράφεται για παράδειγμα:

$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$

ή χάριν ευκολίας:

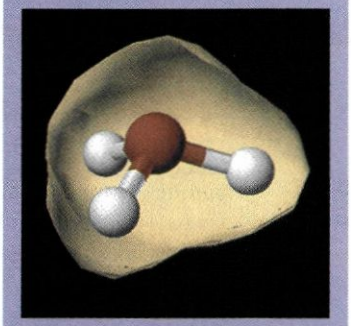
$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$

Ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν NH_2^-, το ιόν O^{2-}, το ιόν CH_3O^-, οι οποίες δεν είναι τόσο οικείες στους περισσότερους από μας. Με τον όρο ισχυρές βάσεις εννοούμε συνήθως τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων που διίστανται πλήρως και δίνουν ιόντα OH^- (βάσεις κατά Arrhenius), όπως π.χ. διαλύματα NaOH ή KOH ή $Ca(OH)_2$ κλπ.

Και γράφουμε π.χ. :

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$



Στα διαλύματα ισχυρών οξέων έχουμε μεγάλη συγκέντρωση ιόντων οξωνίου (H_3O^+). Η δομή ενός οξωνίου με την κατανομή ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, εικονίζεται στο παραπάνω προσομοίωμα (μοντέλο).

Παράδειγμα 1.3

Να βρεθεί το pH διαλύματος που έχει όγκο 10 L και περιέχει 0,1 mol HCl.

ΛΥΣΗ

Κατ΄ αρχάς βρίσκουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε mol/L

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1\,\text{mol}}{10\,\text{L}} = 0,01\,\text{M}$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ιοντισμός	$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$		
αρχικά / mol L^{-1}	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται	0,01	0,01	0,01

Βέβαια το διάλυμα εκτός από το HCl (διαλυμένη ουσία) περιέχει και το διαλύτη, δηλαδή το H_2O. Το H_2O ιοντίζεται μερικώς και έστω ότι δίνει x M H_3O^+ και x M OH^-

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

x M xM

Στο διάλυμα δηλαδή, συνεπώς : $[H_3O^+] = (10^{-2} + x)$ M και $[OH^-] = x$ M

Το διάλυμα είναι όξινο και $[OH^-] = x < 10^{-7}$ M.

Άρα μπορούμε να δεχθούμε ότι:

$[H_3O^+] = 10^{-2} + x \approx 10^{-2}$ M και

$pH = -\log [H_3O^+] = 2$.

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος τονίζουμε ότι:

Τα H_3O^+ προκύπτουν τόσο από τον ιοντισμό του HCl όσο και από τον ιοντισμό του H_2O. Επειδή όμως η ποσότητα των H_3O^+ που προέρχονται από το H_2O είναι πολύ μικρότερη αυτής του HCl, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση H_3O^+ βασιζόμενοι αποκλειστικά και μόνο στον ιοντισμό του HCl.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το pH διαλύματος HBr περιεκτικότητας 8,1 g/L;

(pH = 1)

Παράδειγμα 1.4

Ποια είναι η συγκέντρωση H_3O^+ σε διάλυμα HCl 10^{-7} M;

ΛΥΣΗ

Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του HCl και H_2O.

$$\underset{\text{τα } 10^{-7}\text{ M}}{HCl} + H_2O \underset{\text{δίνουν}}{\rightarrow} \underset{10^{-7}\text{ M}}{H_3O^+} + \underset{10^{-7}\text{ M}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{σχηματίζονται}}{H_2O} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x\text{M}}{H_3O^+} + \underset{x\text{M}}{OH^-}$$

Στο διάλυμα έχουμε: $[H_3O^+] = 10^{-7} + x$ M και $[OH^-] = x$ M

Αφού το διάλυμα είναι όξινο το $x < 10^{-7}$ M. Δεν μπορούμε όμως να θεωρήσουμε, ότι $10^{-7} + x \approx 10^{-7}$ M, καθώς το x δεν είναι πολύ μικρότερο του 10^{-7}. Για τον υπολογισμό του x χρησιμοποιούμε την σταθερά K_w:

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ ή $x(10^{-7} + x) = 10^{-14}$ ή $x = 0{,}62 \cdot 10^{-7}$

και $[H_3O^+] = 10^{-7} + 0{,}62 \cdot 10^{-7} = 1{,}62 \cdot 10^{-7}$ M.

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- σε διαλύματα: α. KOH 10^{-3} M και β. KOH 10^{-7} M;

(α. 10^{-3}M β. 0,62 10^{-7}M)

➢ ***Κατά τη μελέτη ιοντικών διαλυμάτων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε $[H_3O^+]$ από το οξύ μικρότερη από 10^{-6} M. Σε διαλύματα βάσεων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού μόνο όταν έχουμε $[OH^-]$ από τη βάση μικρότερη από 10^{-6} M.***

Παράδειγμα 1.5

Σε 2 L διαλύματος HNO_3 που έχει pH = 1 προσθέτουμε 198 L H_2O. Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 200 L και περιέχει τόσο HNO_3, όσο περιέχεται στα 2 L του αρχικού διαλύματος.

Στο αρχικό διάλυμα:

pH = 1 άρα $[H_3O^+] = 10^{-1}$ M και επειδή το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος είναι 0,1 M.

Δηλαδή, στα 2 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol HNO_3 τα οποία περιέχονται και στα 200 L του αραιωμένου διαλύματος.

Άρα: $c_A = \frac{n}{V} = \frac{0{,}2\text{mol}}{200\text{L}} = 10^{-3}\text{M}$, συνεπώς pH = 3.

Εφαρμογή

Σε 10 L διαλύματος NaOH με pH = 13 προσθέτουμε 90 L H_2O. Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος ;

(pH=12)

➢ ***Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέσουμε H_2O, τότε προκύπτει διάλυμα με pH μεγαλύτερο του αρχικού.***

Παράδειγμα 1.6

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 με pH = 2 προσθέτουμε 0,09 mol HNO_3 Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Από το pH του αρχικού διαλύματος προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 10^{-2} mol/L. Το 1 L του αρχικού διαλύματος περιέχει 0,01 mol HNO_3. Άρα το τελικό διάλυμα θα περιέχει: (0,01 + 0,09) mol = 0,1 mol HNO_3 και

$c_A = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1\,\text{mol}}{1\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M}$, συνεπώς pH = 1

Εφαρμογή

Σε 4 L διαλύματος ΚΟΗ με pH = 12 προσθέτουμε 0,36 mol ΚΟΗ και παίρνουμε 4 L διαλύματος Α. Ποιο είναι το pH του Α;

(pH=13)

➢ ***Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέτουμε καθαρό οξύ και ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τότε η συγκέντρωση του H_3O^+ αυξάνεται, άρα το pH ελαττώνεται.***

Διαλύματα ασθενών οξέων - ασθενών βάσεων

Τα οξέα ως γνωστό διαφέρουν ως προς την ικανότητα τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λιγότερο. Η ισχύς ενός οξέος σε υδατικό διάλυμα περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του οξέος. Σε ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ, έχουμε την ισορροπία:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Ονομάζουμε ***σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος ΗΑ*** την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Στην παραπάνω σχέση δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του H_2O, καθώς όπως συμβαίνει σ' όλα τα αραιά υδατικα διαλύματα, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με 55,5 M. ***Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K_a) στην περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.*** Επειδή μάλιστα η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη, η τιμή της K_a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

➢ ***Η τιμή της K_a είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μια ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.***

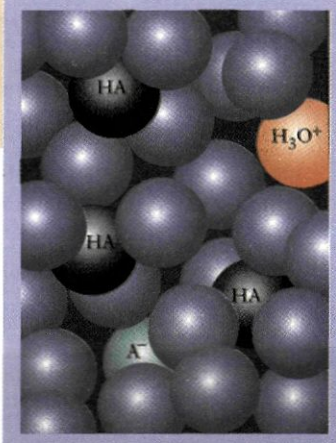
Με την ίδια λογική σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης Β, έχουμε:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$$

Ονομάζουμε σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης Β την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

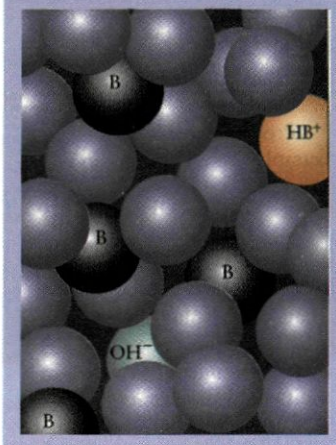
$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

➢ ***Η τιμή της K_b αποτελεί το μέτρο ισχύος μιας βάσης για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b τόσο ισχυρότερη είναι η βάση.***



Στα ασθενή οξέα ένα μικρό μόνο ποσοστό των οξέων ιοντίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα.

• Η σταθερά ιοντισμού οξέος συμβολίζεται K_a από το αρχικό της αγγλικής λέξης acid που σημαίνει οξύ.



Στις ασθενείς βάσεις ένα μικρό ποσοστών των μορίων τους δέχονται H^+ από τα μόρια νερού.

• Η σταθερά ιοντισμού βάσης συμβολίζεται K_b από το αρχικό της αγγλικής λέξης base που σημαίνει βάση.

Συνοψίζοντας, στα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν υψηλές τιμές (π.χ. 10^2-10^9). Αντίθετα, στα ασθενή οξέα και βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν χαμηλές τιμές (π.χ. 10^{-4}-10^{-15}). Πίνακας με τις τιμές των K_a διαφόρων χαρακτηριστικών οξέων στους 25 ºC και των K_b των συζυγών τους βάσεων δίνεται μετά τα παραδείγματα

• Οι K_a και K_b έχουν μονάδες (mol/L), οι οποίες συνήθως παραλείπονται χάριν ευκολίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων θα πρέπει να εκφράζονται σε mol/L

Παράδειγμα 1.7

Διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης 0,01 Μ, έχει βαθμό ιοντισμού α = 0,01. Να βρεθεί η K_a του οξέος και το pH του διαλύματος.

ΛΥΣΗ

Ως γνωστό βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ορίζεται το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{\text{μόρια ή mol ή g οξέος που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά μόρια ή mol ή g οξέος}}$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι αν έχουμε αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη c Μ, τότε ιοντίζονται αc Μ. Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

ιοντισμός	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
αρχικά / Μ	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται / Μ	0,01·0,01	10^{-4}	10^{-4}
ισορροπία / Μ	0,01(1 – 0,01)	10^{-4}	10^{-4}

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0{,}01 \cdot 0{,}99}$$

Θεωρούμε ότι 0,99 ≈ 1, οπότε προκύπτει $K_a = 10^{-6}$. Επίσης, $[H_3O^+] = 10^{-4}$ Μ. Συνεπώς, pH = 4.

Εφαρμογή

Διάλυμα NH_3, 0,1 Μ έχει $K_b = 10^{-5}$. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα αυτό και το pH του διαλύματος.

($\alpha = 10^{-2}$, pH =11)

Παράδειγμα 1.8

Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c Μ έχει βαθμό ιοντισμού α. Να βρεθεί η τιμή της K_a σε συνάρτηση με τα c και α.

ΛΥΣΗ

ιοντισμός	$HA + H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	A^-
αρχικά / M	c				
ιοντίζονται - παράγονται / M	αc		αc		αc
ισορροπία	$c\,(1-\alpha)$		αc		αc

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha c.\alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Αν το α είναι πολύ μικρότερο από το 1, μπορούμε με ανεκτό σφάλμα να θεωρήσουμε $1 - \alpha \approx 1$ και έχουμε:

$$K_a = \alpha^2 c \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (1)$$

Εφαρμογή

Δίνεται διάλυμα βάσης B συγκέντρωσης c M και βαθμού ιοντισμού α. Να βρεθεί η K_b της βάσης

Νόμος αραιώσεως του Ostwald

Οι σχέσεις

$K_a = \alpha^2 c/(1-\alpha)$ $\qquad$ $K_b = \alpha^2 c/(1-\alpha)$

αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του νόμου αραιώσεως του Ostwald. Ο νόμος αυτός συσχετίζει το βαθμό ιοντισμού, τη σταθερά ιονισμού και τη συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος ή μιας ασθενούς μονόξινης βάσης.

Από την απλοποιημένη μορφή του νόμου $K_a = \alpha^2 c$ $\qquad$ $K_b = \alpha^2 c$

βγάζουμε το συμπέρασμα ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (K σταθερό) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του α αυξάνει.

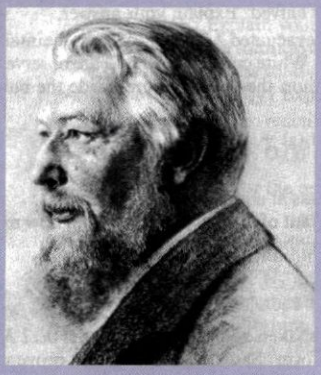
Απλοποιήσεις

Για την απλούστευση των υπολογισμών μπορούμε να κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

➢ ***Αν $\alpha \leq 0{,}1$, τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$***

(όπου η x συγκέντρωση του οξέος ή βάσης που ιοντίζεται). Αν πάλι δίνεται η τιμή των K_a και c και ζητείται ο βαθμό ιοντισμού α, μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

➢ ***Αν $K_a / c \leq 0{,}01$, τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$***



W. Ostwald (1853-1932). Γερμανός χημικός. Σε συνεργασία με τον Arrhenius και van't Hoff έθεσε τα θεμέλια της φυσικοχημείας. Το 1902 ανέπτυξε μέθοδο για την παραγωγή του HNO_3, η οποία εξακολουθεί και σήμερα να έχει τεράστιο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η συμβολή του στη μελέτη της κατάλυσης και χημικής ισορροπίας του απέδωσε το βραβείο Νόμπελ χημείας το 1909. Αξίζει να σημειώσουμε, ότι ο Ostwald είναι πιθανόν ο τελευταίος μεγάλος χημικός που αρνήθηκε την αντίληψη περί ατόμων. Πίστευε πως όλα μπορούν να ερμηνευθούν με τη βοήθεια των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις φυσικοχημικές μεταβολές.

Σχέση που συνδέει την K_a οξέος και την K_b της συζυγούς βάσης

Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ έχουμε:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (1)$$

Το ιόν A^-, όπως έχουμε αναφέρει, είναι η ***συζυγής βάση*** του οξέος ΗΑ. Το A^- αντιδρά με το νερό

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (2)$$

Η σταθερά ισορροπίας της (1) είναι η K_a του ΗΑ.
Η σταθερά ισορροπίας της (2) είναι η K_b της βάσης A^-.
Αν γράψουμε αυτές τις δύο K και πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\left.\begin{aligned} K_{a\,HA} &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ K_{b\,A^-} &= \frac{[HA\ ][OH^-]}{[A^-]} \end{aligned}\right\} \Rightarrow K_{a\,HA}K_{b\,A^-} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

δηλαδή,

$$K_{a\,HA} \cdot K_{b\,A^-} = K_w$$

Τη σχέση αυτή επαληθεύεται στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 Σχετική ισχύς οξέων/ βάσεων κατά Brönsted – Lowry με βάση τις σταθερές ιοντισμού K_a / K_b αυτών στους 25 °C.

K_a	Οξύ	Συζυγής βάση	K_b
10^{9}	HI	I^-	10^{-23}
10^{8}	HBr	Br^-	10^{-22}
$1,3\ 10^{6}$	HCl	Cl^-	$7,7\ 10^{-21}$
10^{3}	H_2SO_4	HSO_4^-	$1\ 10^{-17}$
$3\ 10^{1}$	HNO_3	NO_3^-	$3\ 10^{-16}$
$1,1\ 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$9,1\ 10^{-13}$
$7,2\ 10^{-4}$	HNO_2	NO_2^-	$1,4\ 10^{-11}$
$6,6\ 10^{-4}$	HF	F^-	$1,5\ 10^{-11}$
$1,8\ 10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5,6\ 10^{-10}$
$4,4\ 10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2,3\ 10^{-8}$
$5,6\ 10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,8\ 10^{-5}$
$4,7\ 10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$2,1\ 10^{-4}$
$3,2\ 10^{-16}$	CH_3OH	CH_3O^-	$3,1\ 10^{1}$

Η ισχύς αυξάνεται

Η ισχύς αυξάνεται

• Η αντίστροφη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στη ισχύ του οξέος και της συζυγούς της βάσης μπορεί να γίνει κατανοητή αν σκεφτούμε ότι, το ισχυρό οξύ αποβάλλει εύκολα το πρωτόνιο του, πράγμα που σημαίνει ότι η συζυγής του βάση έχει μικρή «συμπάθεια» προς το πρωτόνιο και συνεπώς είναι μια ασθενής βάση.

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, που δίνει τις σχετικές δραστικότητες των οξέων - βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος- βάσης κατά Brönsted - Lowry. Οι αντιδράσεις αυτές, ως γνωστό, έχουν τη γενική μορφή:

οξύ + βάση $\rightleftharpoons$ συζυγής βάση + συζυγές οξύ

Στις ισορροπίες αυτές ευνοείται η κατεύθυνση εκείνη που οδηγεί σε μεταφορά πρωτονίων από το ισχυρότερο οξύ προς την ισχυρότερη βάση.

➢ ***Συμπερασματικά, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Με άλλα λόγια, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερα δραστικά ή πιο ασθενή) από τα αντιδρώντα.***

Παράδειγμα 1.9

Με βάση τον πίνακα 1.2 να προβλέψετε προς πια κατεύθυνση γίνεται η παρακάτω αντίδραση.

$CH_3COOH + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCO_3^-$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς μ' αυτό τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος (το HCO_3^- είναι ασθενέστερο του CH_3COOH) και της ασθενέστερης βάσης (το CH_3COO^- είναι ασθενέστερο του CO_3^{2-})

Εφαρμογή

Να απαντήσετε με βάση τα δεδομένα του πίνακα 1.2 προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία: $HNO_3 + F^- \rightleftharpoons NO_3^- + HF$

Παρατήρηση

Με το παραπάνω σκεπτικό ουσίες όπως η CH_3OH (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή K_a μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O. Επίσης ιόντα όπως το I^-, το Cl^- και το NO_3^-, με τιμή K_b μικρότερη από το 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O.

Παράδειγμα 1.10

Να βρεθεί το pH διαλύματος NaCl 0,2 M.

ΛΥΣΗ

Κατά τη διάλυση του στο H_2O το NaCl άλας διίσταται πλήρως, ως ιοντική ένωση, σύμφωνα με το σχήμα:

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

0,2 M 0,2 M 0,2 M

Το Na^+ το οποίο στο διάλυμα βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος $Na^+(H_2O)x$, είναι συζυγές οξύ της ισχυρής βάσης NaOH και

δεν αντιδρά με το H_2O. Επίσης το Cl^- όπως εξηγήσαμε, επειδή είναι συζυγής βάση του HCl που είναι ισχυρότατο οξύ, δεν αντιδρά με το H_2O. Δηλαδή τα δύο αυτά ιόντα Na^+και Cl^- κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O, χωρίς να αντιδρούν μαζί του. Οπότε, το διάλυμα του NaCl όπως και το καθαρό H_2O έχει: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M και pH = 7.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KBr 0,2 M.

(pH= 7)

Παράδειγμα 1.11

Να βρεθεί το pH διαλύματος NH_4Cl 0,1 M αν $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

Το NH_4Cl ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 M δίνουν 0,1 M 0,1 M

Στο διάλυμα εμφανίζονται δύο ιόντα, εκ των οποίων το ιόν Cl^-, όπως εξηγήσαμε, δεν αντιδρά με το H_2O. Το άλλο ιόν, δηλαδή το NH_4^+, είναι συζυγές οξύ της NH_3 και αντιδρά με το H_2O.
Η K_a του NH_4^+ βρίσκεται εύκολα από τη σχέση:

$$K_{NH_3} \cdot K_{NH_4^+} = K_w \quad \text{ή} \quad K_{NH_4^+} = \frac{K_w}{K_{NH_3}} = 10^{-9}$$

Συμπληρώνουμε το σχετικό πίνακα:

αντίδραση	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$		
αρχικά / M	0,1		
αντιδρούν - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	(0,1 - x)	x	x

$$K_{NH_4^+} = \frac{K_w}{K_{NH_3}} = 10^{-9} \quad \text{ή} \quad 10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0{,}1 - x}$$

Θεωρούμε ότι, $0{,}1 - x \approx 0{,}1$ και βρίσκουμε $x = 10^{-5} = [H_3O^+]$ και pH = 5.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KF 1 M αν $K_{a\,HF} = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

(pH = 9)

• Το διάλυμα NH_4F *c* M περιέχει το οξύ NH_4^+ *c* M και τη βάση F^- *c* M σε ίσες συγκεντρώσεις. Και τα δύο αυτά ιόντα αντιδρούν με το νερό. Γι' αυτό και ο υπολογισμός του pH ενός τέτοιου διαλύματος είναι αρκετά πολύπλοκος. Εύκολα όμως, μπορούμε να προβλέψουμε αν είναι το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, συγκρίνοντας τις τιμές των K_a και K_b. Δηλαδή, το διάλυμα του NH_4F είναι όξινο γιατί, $K_{a\,NH4+} > K_{b\,F-}$ (βλέπε πίνακα 1.2).

1.4 Επίδραση κοινού ιόντος

➢ ***Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.***

Δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς οξέος ΗΑ:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

μετατοπίζεται προς τα αριστερά αν, στο διάλυμα του οξέος ΗΑ προσθέσουμε H_3O^+ (προσθήκη ισχυρού οξέος) ή A^- (προσθήκη άλατος που περιέχει ιόντα A^-). Για παράδειγμα ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος HF ελαττώνεται με προσθήκη ισχυρού οξέος π.χ. HCl (με κοινό ιόν H_3O^+) ή φθοριούχου άλατος π.χ. NaF (κοινό ιόν το F^-), αλλά όχι με προσθήκη NaCl που δεν έχει κοινό ιόν με το HF. Η μελέτη των ιοντικών υδατικών διαλυμάτων στις περιπτώσεις αυτές στηρίζεται στην παρακάτω παρατήρηση:

➢ *Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν ένα κοινό ιόν π.χ. το A^-, τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^-, που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες, είναι μία και μόνο. Η συγκέντρωση αυτή του A^- προκύπτει, αν προσθέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις των A^- στο διάλυμα, από όπου και αν αυτές προέρχονται.*

Παράδειγμα 1.11

Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του HF:

α) Σε διάλυμα HF 1 M;

β) Σε διάλυμα που περιέχει HF 1M και NaF 1 M;

γ) Να βρεθεί το pH των δύο προηγούμενων διαλυμάτων.

Δίνεται: $K_{a\ HF} = 10^{-4}$

ΛΥΣΗ

α) Για το πρώτο διάλυμα έχουμε:

$\alpha_1 = 10^{-2}$ και $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M

β) Στο δεύτερο διάλυμα, το NaF ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως:

$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$

1 M δίνουν 1 M 1 M

Στη συνέχεια γράφουμε τον ιοντισμό του HF παρουσία του κοινού ιόντος F^-.

ιοντισμός	$HF + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ F^-$
αρχικά / M	1		1
ιοντίζονται – παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	1-x	x	1+x

$$K_{a\,HF} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{x(1+x)}{(1-x)} = 10^{-4}$$

Θεωρούμε $1 - x \approx 1$ και $1 + x \approx 1$ και από την $\frac{x \cdot 1}{1} = 10^{-4}$ ή $x = 10^{-4}$,

άρα $\alpha_2 = \frac{x}{1} = 10^{-4}$ και $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση F^- που αναγράφεται στην κατάσταση ισορροπίας είναι η συνολική συγκέντρωση, που προκύπτει από τη διάσταση ή ιοντισμό όλων των ηλεκτρολυτών. Επίσης παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του HF ελαττώθηκε από 10^{-2} σε 10^{-4}, λόγω του κοινού ιόντος F^-.

γ. Το pH του πρώτου διαλύματος είναι 2 και του δευτέρου 4.

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,02 M, αν δίνεται $K_{b\,NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$;

(pH =10)

Παράδειγμα 1.12

Να δείξετε ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση $c_{οξ}$ M και τη συζυγή βάση αυτού A^- με συγκέντρωση $c_{βασ}$ M η συγκέντρωση των H_3O^+ δίνεται από τον τύπο:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$$

με την προϋπόθεση ότι έχουμε $[H_3O^+] << c_{οξ}$ και $[H_3O^+] << c_{βασ}$.

• Θυμηθείτε τις προσεγγίσεις:
αν $\alpha \leq 0,1 \Rightarrow 1-\alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$
επίσης
αν $Ka/c \leq 0,01 \Rightarrow 1-\alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα

ιοντισμός	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
αρχικά / M	$c_{οξ}$		$c_{βασ}$
ιοντίζονται – παράγονται/ M	x	x	x
ισορροπία / M	$c_{οξ}$-x	x	$c_{βασ}$+x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(c_{βασ} + x)}{c_{οξ} - x}$$

Θεωρούμε $c_{οξ} - x \approx c_{οξ}$ και $c_{βασ} - x \approx c_{βασ}$ και καταλήγουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$$

Εφαρμογή

Να αποδειχθεί ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση B συγκέντρωσης $c_{βασ}$ M και το συζυγές του οξύ BH^+ $c_{οξ}$ M, η συγκέντρωση των OH^- δίνεται από τη σχέση:

$$[OH^-] = K_b \frac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$$

με την προϋπόθεση ότι ισχύει $[OH^-] << c_{βασ}$ και $[OH^-] << c_{οξ}$.

Παράδειγμα 1.13

Σε 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,3 M και παίρνουμε 5 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος ;

ΛΥΣΗ

Κατά την ανάμιξη γίνεται η μονόδρομη αντίδραση:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών. Τα 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M περιέχουν 0,8 mol NaOH. Το 1 L διαλύματος HCl 0,3 M περιέχει 0,3 mol HCl. Οπότε, έχουμε:

αντίδραση	$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$		
αρχικά / mol	0,8	0,3	
αντιδρούν - παράγονται/ mol	0,3	0,3	0,3
τελικά / mol	0,5	-	0,3

Το NaCl που σχηματίζεται, όπως όλα τα άλατα που προκύπτουν από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, δεν επηρεάζει τις $[H_3O^+]$.

Στο τελικό διάλυμα έχουμε: $c_{NaOH} = \frac{n}{V} = \frac{0,5\,mol}{5\,L} = 0,1\,M$ και

Το NaOH διίσταται πλήρως:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

0,1 M δίνει 0,1 M 0,1 M

Συνεπώς, $[OH^-] = 0,1M$ ή $[H_3O^+] = 10^{-13}$ M και pH = 13.

Εφαρμογή

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 0,1M (διάλυμα A) προσθέτουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,1 M (διάλυμα B) και παίρνουμε 1,5 L διαλύματος. Να υπολογιστούν:

α. Το pH του διαλύματος A.

β. Το pH του διαλύματος B.

γ. Η συγκέντρωση των H_3O^+ στο τελικό διάλυμα.

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

(α. pH = 1 β. pH = 13 γ. $[H_3O^+] = 0,033$ M)

Μεθοδολογία για την επίλυση ασκήσεων με ανάμιξη διαλυμάτων ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, όταν μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση:

Όταν αναμιγνύονται δύο ή περισσότερα διαλύματα ή καθαρή ουσία με διάλυμα και μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση τότε για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό ιοντικό διάλυμα εργαζόμαστε ως εξής:

α. Γράφουμε τις μονόδρομες αντιδράσεις (προσοχή! όχι τις διαστάσεις ή ιοντισμούς). Ως μονόδρομες μεταθετικές αντιδράσεις θεωρούμε τις:

I. εξουδετερώσεις κατά Arrhenius: π.χ.

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

II. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ, π.χ.

$NaF + HCl \rightarrow NaCl + HF$

III. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση,

π.χ. $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 + H_2O$

β. Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών στα αρχικά διαλύματα.

γ. Υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες των ουσιών που βρίσκονται στο τελικό διάλυμα.

δ. Βρίσκουμε τη μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση (Molarity) των συστατικών του τελικού διαλύματος και με βάση τα δεδομένα αυτά επιλύουμε το πρόβλημα.

1.5 Ρυθμιστικά διαλύματα

Ορισμός - Υπολογισμός pH ρυθμιστικού διαλύματος

➢ ***Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμείνει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA /A⁻) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH⁺).***

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι: διάλυμα HF και NaF (HF/F^-) ή διάλυμα NH_4Cl και NH_3 (NH_3 / NH_4^+)

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγιακό σύστημα οξέος-βάσης, όπως έχουμε δει, ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Η εξίσωση αυτή με λογαρίθμιση οδηγεί:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή, είναι γνωστή ως εξίσωση των ***Henderson και Hasselbalch,*** και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος.

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις π.χ. για ένα το ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA/A^- θα πρέπει:

α. η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $c_{\text{οξ}} = [HA]_{\text{αρχικό}}$

β. η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $c_{\text{βάσης}} = [A^-]_{\text{αρχικό}}$

Αναλογικά ισχύει:

$$[OH^-] = K_b \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

και

$$pOH = pK_b + \log \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Παράδειγμα 1.14

Να βρεθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει HCOOH 0,2 M και HCOONa 0,4 M, αν είναι γνωστό ότι $K_{a\ HCOOH} = 2 \cdot 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος HCOOH 0,2 M / $HCOO^-$ 0,4M και

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{βασης}}}{c_{\text{οξέος}}} = -\log.(2 \cdot 10^{-4}) + \log \frac{0,4}{0,2} = 4$$

Συνεπώς, pH = 4.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος CH_3COOH 0,5 M και CH_3COONa 0,9 M, αν δίνεται $K_{a\ CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

(pH = 5)

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Μπορούμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA / A^- π.χ. HF/ NaF με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς οξέος με τη συζυγή του βάση

Π.χ. προσθήκη διαλύματος HF σε διάλυμα NaF

2. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

Π.χ. προσθήκη x mol NaOH σε διάλυμα που περιέχει y mol HF, όπου x < y. Στην περίπτωση αυτή x mol NaOH αντιδρούν με x mol HF και σχηματίζουν x mol NaF. Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει (y-x) mol HF και x mol NaF.

Αντίστοιχα, μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής B/ BH^+ π.χ. NH_3/ NH_4Cl με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς βάσης με το συζυγές της οξύ

π.χ. προσθήκη διαλύματος NH_3 με διάλυμα NH_4Cl.

2. Με ανάμιξη περίσσειας ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

π.χ. προσθήκη x mol NH_3 σε διάλυμα y mol HCl, όπου y < x.

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα. Μεγάλη δηλαδή αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού.

Παράδειγμα 1.15

Πόσα λίτρα διαλύματος NaOH 0,4 M πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος HF 0,2 M για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό με pH = 4. Κατά την ανάμιξη θεωρούμε ότι δε μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος. Δίνεται $K_{a\,HF} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Προφανώς το τελικό διάλυμα, αφού είναι ρυθμιστικό, θα περιέχει NaF και HF που περισσεύει. Άρα το NaOH αντιδρά όλο. Αν είναι x L ο όγκος του διαλύματος NaOH 0,4 M, τότε αρχικά έχουμε:

0,4 x mol NaOH και 2 · 0,2 mol = 0,4 mol HF.

αντίδραση	HF +	NaOH →	NaF + H_2O
αρχικά / mol	0,4	0,4x	
αντιδρούν - παράγονται	0,4x	0,4x	0,4x
τελικά / mol	(0,4-0,4x)	0	0,4x

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο (2 + x) L, συνεπώς:

$$c_{HF} = \frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}\,M \quad c_{NaF} = \frac{0,4x}{2 + x}\,M \quad \text{δηλαδή} \quad c_{F^-} = \frac{0,4x}{2 + x}\,M \text{ και}$$

από τον τύπο $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ έχουμε $10^{-4} = 10^{-4} \dfrac{\frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}}{\frac{0,4x}{2 + x}}$

οπότε x=5, άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,4 M.

Εφαρμογή

Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,2 M πρέπει να αναμιχθεί με 500 mL διαλύματος NH_3 0,6 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH=9. Δίνονται $K_{b\,NH_3}=10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

(1 L)

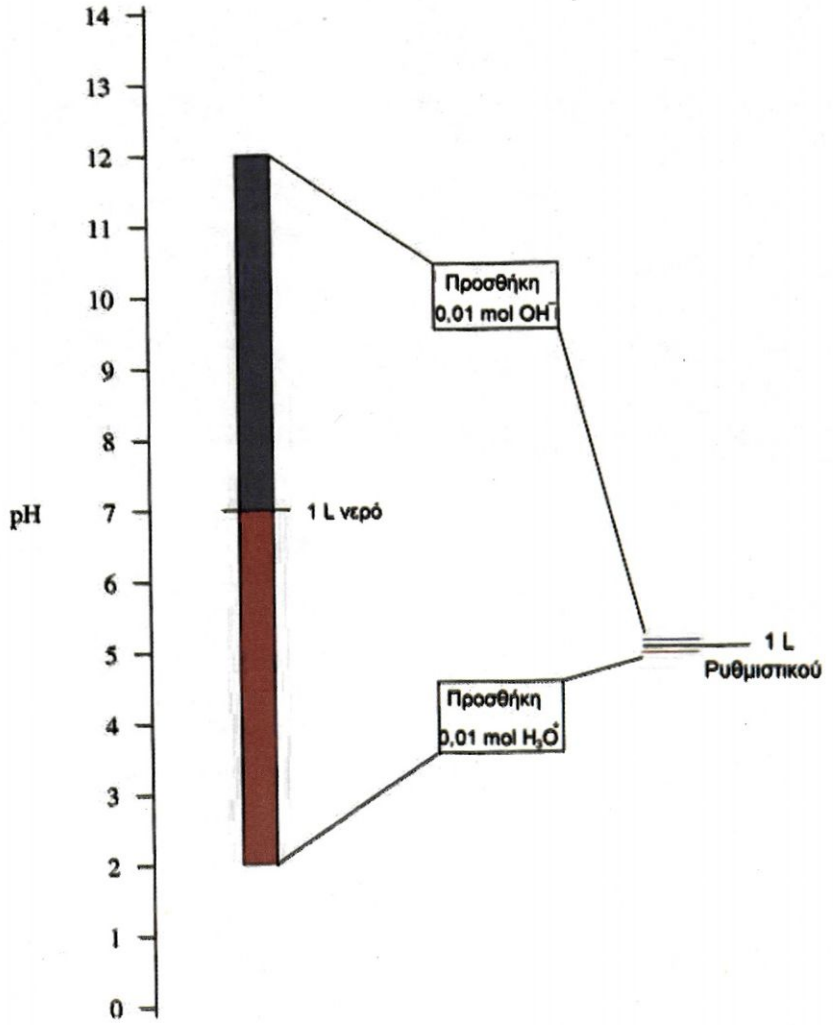
Πως δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

Τα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως έχουμε αναφέρει:

1.Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων

2. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια. Αν υπερβούμε αυτά τα όρια τότε η τιμή του pH αλλάζει σημαντικά.

Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνεται η ρυθμιστική ικανότητα, η αντίσταση δηλαδή στη μεταβολή του pH, ενός ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa και του καθαρού νερού.



ΣΧΗΜΑ 1.9 Μεταβολή pH κατά την προσθήκη 0,01 mol H_3O^+ ή 0,01mol OH^-
α. σε 1 L καθαρού νερού και **β.** σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa

Προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό διάλυμα

➢ *Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα συζυγές ζεύγος οξύ-βάση. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα οξέα.*

Για να καταλάβουμε καλύτερα τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων παίρνουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα:

1) Ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH και CH_3COONa

Στο διάλυμα περιέχεται το ασθενές οξύ CH_3COOH και η συζυγής βάση CH_3COO^-, που προκύπτει από την πλήρη διάσταση του CH_3COONa.

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl, τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση CH_3COO^-, σύμφωνα με την εξίσωση: $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$. Με άλλα λόγια τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

β. Ανάλογα αν προσθέτουμε μια ισχυρή βάση π.χ. NaOH, τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH δεσμεύονται πρακτικά πλήρως από το CH_3COOH, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3COO^-$. Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος.

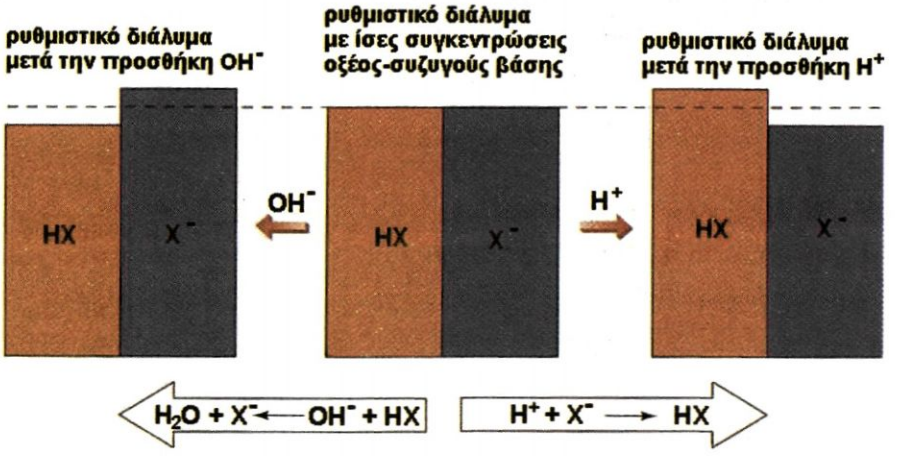
Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες CH_3COONa ή CH_3COOH, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

2) Ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 και NH_4Cl

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ, π.χ. HCl, τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση NH_3: $H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O$

β. Αναλογικά, αν προσθέσουμε μια ισχυρή βάση, π.χ. NaOH, τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το NH_4^+: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$

Διαγραμματικά μπορούμε να δείξουμε την ικανότητα που έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί σταθερό το pH του με το παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 1.10 Διαγραμματική απεικόνιση της ρυθμιστικής ικανότητας ενός ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής HX / X⁻.

Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος

Αν έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα: HA c_1 M και NaA c_2 M
τότε ισχύει, $[H_3O^+] = K_a \; c_1/c_2$
Αν αραιώσουμε το διάλυμα 10 φορές με νερό, τότε το διάλυμα που θα προκύψει θα περιέχει: HA $0{,}1c_1$ M και NaA $0{,}1c_2$ M οπότε,
$[H_3O^+] = K_a \; (0{,}1c_1)/(0.1c_2) = K_a \; c_1/c_2$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι κατά την αραίωση, το pH του ρυθμιστικού διαλύματος παραμένει σταθερό. Αυτό βέβαια με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή της σχέσης: $[H_3O^+] = K_a \; c_{\text{οξέος}} / c_{\text{βάσης}}$

Όταν, με συνεχή αραίωση, φτάσουμε στο σημείο να μη ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της παραπάνω σχέσης, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Παράδειγμα 1.16

1. Σε 100 ml H_2O προσθέτουμε 0,001 mol HCl. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των H_3O^+ στο H_2O και στο διάλυμα και να γίνει η σύγκριση μεταξύ τους.

2. Σε 100 ml διαλύματος A που περιέχει HF 1 M και NaF 0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol HCl και παίρνουμε διάλυμα B. Να βρεθεί η συγκέντρωση H_3O^+ στο A και στο B και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται $K_{a\,HF} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

1. Στο καθαρό H_2O και στους 25 °C γνωρίζουμε ότι $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M .Το διάλυμα HCl έχει $c_{HCl} = \frac{n}{V} = \frac{0{,}001\text{ mol}}{0{,}1\text{ L}} = 10^{-2}\text{ M}$,

Το HCl ιοντίζεται πλήρως άρα $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M. Δηλαδή, αυξήθηκε η $[H_3O^+]$ κατά την προσθήκη του HCl στο H_2O κατά 100.000 φορές.

2. Το διάλυμα A είναι ρυθμιστικό. Συνεπώς έχουμε :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4}\,\frac{1}{0{,}5} = 2\cdot 10^{-4}\text{ M}$$

κατά την προσθήκη του HCl γίνεται η αντίδραση:

	HCl	+	NaF	→	NaCl	+	HF
αρχικά / mol	0,001		0,05		-		0,1
αντ. – παράγ.	0,001		0,001		0,001		0,001
τελικά / mol	-		0,049		0,001		0,101

Το διάλυμα B περιέχει NaCl, που δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, και HF 0,101 mol και NaF 0,049 mol. Συνεπώς έχουμε:

$c_{HF} = \frac{0{,}101}{0{,}1}\text{ M} = 1{,}01\text{ M}$ και $c_{NaF} = \frac{0{,}049}{0{,}1}\text{ M} = 0{,}49\text{ M}$

Το διάλυμα B είναι ρυθμιστικό, οπότε έχουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1,01}{0,49} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

Παρατηρούμε, ότι η ίδια ποσότητα HCl όταν προστίθεται σε 100 ml H_2O αυξάνει τη $[H_3O^+]$ κατά 100.000 φορές, ενώ όταν προστίθεται σε 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος αυξάνει τη $[H_3O^+]$ μόνο κατά περίπου 3%.

Εφαρμογή

Σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος Γ που περιέχει NH_3 0,2 M και NH_4Cl 0,4 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,05 M και παίρνουμε 2 L διαλύματος Δ. Να βρεθεί η $[H_3O^+]$ στο Γ και στο Δ.
Δίνονται: $K_{b\,NH_3} = 2.10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

$[H_3O^+] = 10^{-9}$ M, $[H_3O^+] = 1,5\ 10^{-9}$ M

Χρησιμότητα ρυθμιστικών

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως :

1. Στην αναλυτική χημεία για τη βαθμονόμηση πεχαμέτρων, ποσοτική ανάλυση κλπ.
2. Στη βιομηχανία. Πολλές χημικές και βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε καθορισμένη τιμή pH (βιολογικοί καθαρισμοί, επεξεργασία δερμάτων, παραγωγή χρωμάτων, λιπασμάτων κλπ.). Αυτό διασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ρυθμιστικών διαλυμάτων.
3. Στην ιατρική, βιολογία, φαρμακευτική. Στον ενόργανο κόσμο τα περισσότερα υγρά των ζώων και φυτών είναι ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία ρυθμίζουν τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα το αίμα είναι ρυθμιστικό διάλυμα, γι' αυτό και οι ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικό διάλυμα (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).

1.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση

➢ ***Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.***

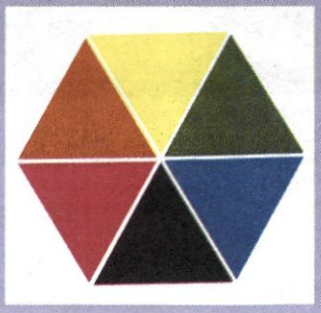
Οι δείκτες αυτοί είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.
Αν ο ιοντισμός του δείκτη παρασταθεί με την εξίσωση:

$$\underset{\text{Χρώμα 1}}{HΔ} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Χρώμα 2}}{Δ^-} + H_3O^+$$

τότε σύμφωνα με τον ορισμό τα μόρια ΗΔ (όξινη μορφή του δείκτη) έχουν διαφορετικό χρώμα από τα ιόντα $Δ^-$ (βασική μορφή του δείκτη). Κατά κανόνα επικρατεί το χρώμα του ΗΔ (παρατήρηση με γυμνό μάτι),

Φάσμα λευκού φωτός

• Τα μόρια του δείκτη (ΗΔ) καθώς και τα ιόντα του ($Δ^-$) απορροφούν ένα μέρος από την ακτινοβολία του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας.



Συμπληρωματικά είναι τα χρώματα που βρίσκονται διαμετρικά αντίθετα στο παραπάνω σχήμα.

όταν η συγκέντρωση του ΗΔ είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του $Δ^-$. Αντίθετα, αν η συγκέντρωση του ΗΔ είναι 10 φορές μικρότερη του $Δ^-$ επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$. Με σταδιακή προσθήκη οξέος, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά, οπότε το χρώμα 1 επιβάλλεται στο διάλυμα. Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, οπότε το $Δ^-$ επιβάλλει το χρώμα του. Το χρώμα δηλαδή που τελικά παίρνει το διάλυμα εξαρτάται από το pH και τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη $K_{a\,HΔ}$. Ο κάθε δείκτης έχει τη δική του περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη. Η περιοχή αυτή καθορίζεται ως εξής:

Αν $pH < pK_{a\,HΔ} - 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του ΗΔ

Αν $pH > pK_{a\,HΔ} + 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$

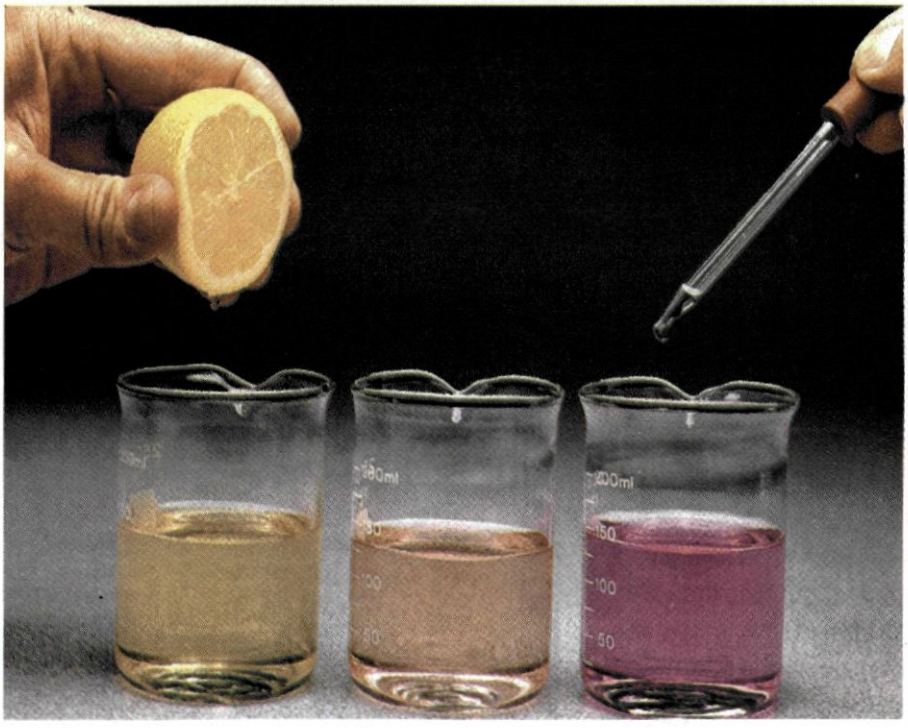
όπου, $pK_{a\,HΔ} = -\log K_{a\,HΔ}$

Ας πάρουμε για παράδειγμα το δείκτη ερυθρό της φαινόλης (phenol red), για το οποίο έχουμε την ισορροπία:

$$\underset{\text{Κίτρινο}}{HΔ} + \underset{\text{Άχρωμο}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{κόκκινο}}{Δ^-} + \underset{\text{άχρωμο}}{H_3O^+}$$

και του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 6,6- 8,2. Με pH < 6,6 δηλαδή, επικρατεί το χρώμα του ΗΔ που είναι κίτρινο, ενώ με pH > 8,2 επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$, δηλαδή το κόκκινο.

Συνεπώς, αν προσθέσουμε οξύ στο διάλυμα που περιέχει το δείκτη ερυθρό της φαινόλης, μετατοπίζεται η ισορροπία προς τα αριστερά και όταν $[HΔ] > 10\,[Δ^-]$ επικρατεί το κίτρινο χρώμα. Προσθήκη βάσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά και όταν $[Δ^-] > 10\,[HΔ]$ επικρατεί το κόκκινο χρώμα. Σε ουδέτερο pH το διάλυμα παίρνει ένα ενδιάμεσο χρώμα, δηλαδή πορτοκαλί. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί:



ΣΧΗΜΑ 1.11 Διαγραμματική παρουσίαση της δράσης του δείκτη ερυθρού της φαινόλης. Σε όξινο περιβάλλον ο δείκτης παίρνει χρώμα κίτρινο (pH < 6,6), σε σχεδόν ουδέτερο περιβάλλον παίρνει πορτοκαλί χρώμα (6,6-<pH< 8,2), ενώ σε βασικό περιβάλλον παίρνει χρώμα κόκκινο (pH > 8,2).

• Στους πρωτολυτικούς δείκτες ισχύει:
$K_{a\,HΔ} = [H^+][Δ^-] / [HΔ]$

• **Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη (ΗΔ)**
εφόσον
$[HΔ] > 10[Δ^-]$, που σημαίνει
$[H+] / K_{HΔ} > 10$
δηλαδή,
$pH < pK_{a\,HΔ} - 1$

• **Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη ($Δ^-$)**
εφόσον
$[Δ-] > 10[HΔ]$, που σημαίνει
$[H+] / K_{HΔ} < 0.1$
δηλαδή,
$pH > pK_{a\,HΔ} + 1$

Ένας άλλος δείκτης που χρησιμοποιείται ευρύτατα είναι η ***φαινολοφθαλεΐνη***. Η φαινολοφθαλεΐνη είναι ένα ασθενές οξύ, του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 8,2-10. Δηλαδή, με pH < 8,2 ο δείκτης είναι άχρωμος (το χρώμα του ΗΔ), ενώ με pH >8,2 επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$ δηλαδή το κόκκινο.

Χρησιμότητα πρωτολυτικών δεικτών

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως :

1.Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του pH ενός διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Πολλές φορές μάλιστα για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή, ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.

2. Για τον καθορισμό του ισοδύναμου σημείου, κατά την ογκομετρική μέθοδο, που θα εξετάσουμε στην επόμενη ενότητα.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα πρωτολυτικών δεικτών με τις περιοχές pH αλλαγής χρώματος τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 Κυριότεροι δείκτες και περιοχή pH αλλαγής χρώματος τους

Όνομα δείκτη	Περιοχή pH για αλλαγή χρώματος (0 2 4 6 8 10 12)
Ιώδες μεθυλίου	κίτρινο – ιώδες
Κυανό θυμόλης (όξινη περιοχή)	κόκκινο – κίτρινο
Κυανό βρωμοφαινόλης	κίτρινο – μπλε
Πορτοκαλί μεθυλίου	κόκκινο – κίτρινο
Βρωμοκρεζόλη	κίτρινο – μπλε
Κόκκινο μεθυλίου	κόκκινο – κίτρινο
Κυανό βρωμοθυμόλης	κίτρινο – μπλε
Κυανό θυμόλης (βασική περιοχή)	κίτρινο – μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	άχρωμο – ροζ
Κίτρινο αλιζαρίνης	κίτρινο – κόκκινο

Πεχαμετρικό χαρτί για τον προσδιορισμό του pH

• Ο ακριβής προσδιορισμός του pH γίνεται με πεχάμετρο (ηλεκτρομετρική μέθοδος)

Παράδειγμα 1.17

Τι χρώμα θα πάρει το καθαρό νερό όταν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες από δείκτη: α) φαινολοφθαλεΐνης και β) πορτοκαλί του μεθυλίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επειδή το καθαρό νερό έχει pH = 7, είναι εύκολο από τον πίνακα 1.4 να διαπιστώσουμε ότι στην α) περίπτωση το νερό θα παραμείνει άχροο και στη β) περίπτωση θα χρωματιστεί κίτρινο.

Εφαρμογή

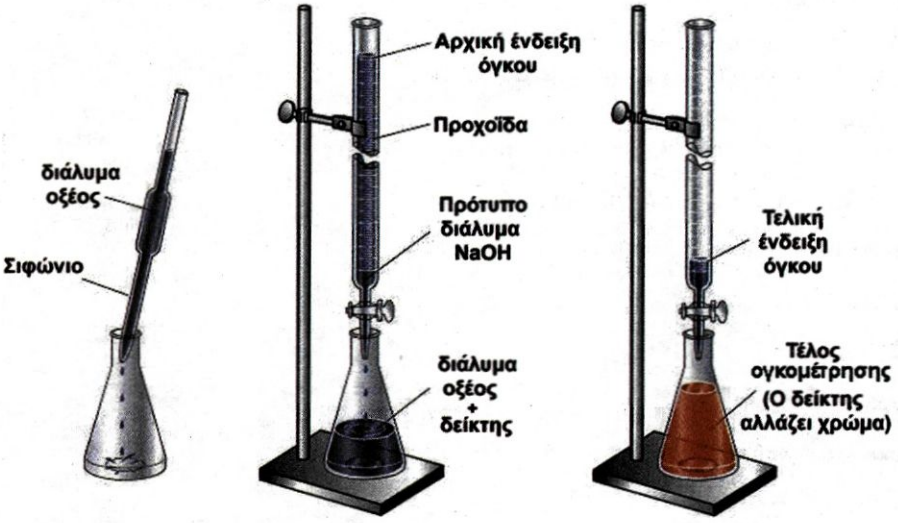
Τι χρώμα θα πάρει διάλυμα NaOH 0,01 M αν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες α) φαινολοφθαλεΐνης και β) κυανού της βρωμοθυμόλης.

(α. κόκκινο β. μπλε)

Ογκομέτρηση (Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία)

➢ ***Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.***

Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα, ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα) τοποθετείται στην κωνική φιάλη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 1.12 Διαγραμματική παρουσίαση της ογκομετρίας: α) εισάγεται με το σιφώνιο στην κωνική φιάλη ορισμένη ποσότητα διαλύματος οξέος (άγνωστο) β) δείκτης προστίθεται στο «άγνωστο» και ακολουθεί προσθήκη σιγά - σιγά του πρότυπου διαλύματος με τη βοήθεια της προχοΐδας γ) η χρωματική αλλαγή του δείκτη φανερώνει το τέλος της ογκομέτρησης.

➢ *Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.*

Ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου διασφαλίζεται με τη βοήθεια των δεικτών, οι οποίοι αποκαλύπτουν το ισοδύναμο σημείο με την αλλαγή του χρώματος τους.

➢ *Το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος ονομάζεται τελικό σημείο ή πέρας ογκομέτρησης.*

Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

Η οξυμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Ενώ, ***αλκα-***

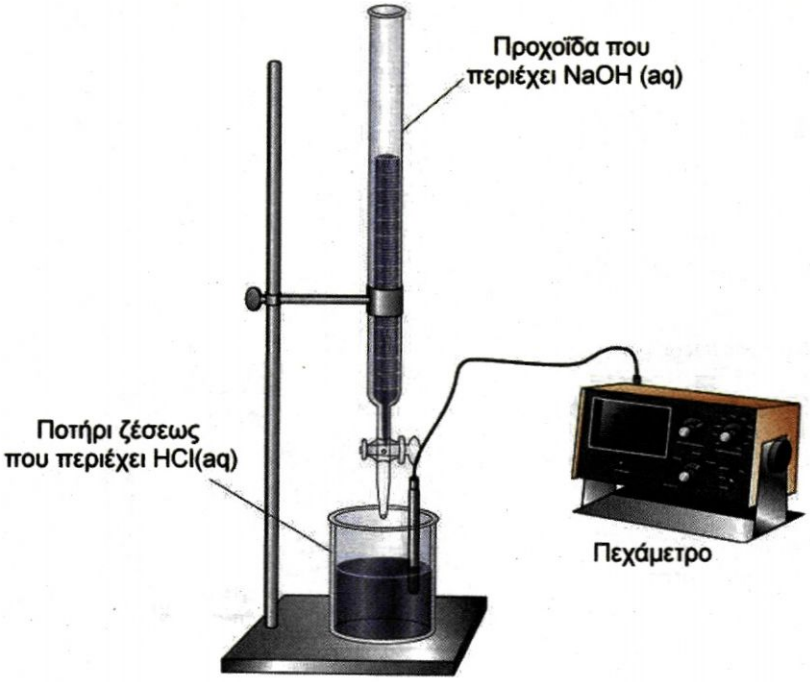
λιμετρία έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης. Η αλκαλιμετρία - οξυμετρία με άλλα λόγια είναι ογκομετρήσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Έχουμε δηλαδή:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης με οξέα ή βάσεις (οξυμετρία ή αλκαλιμετρία) το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος μεταβάλλεται συνεχώς.

➢ *Αν παραστήσουμε γραφικά τη τιμή του pH του άγνωστου διαλύματος, όπως διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος, παίρνουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.*

Με τη βοήθεια της καμπύλης αυτής μπορεί να γίνει η επιλογή του δείκτη για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση. Οπωσδήποτε, δηλαδή, θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν). Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

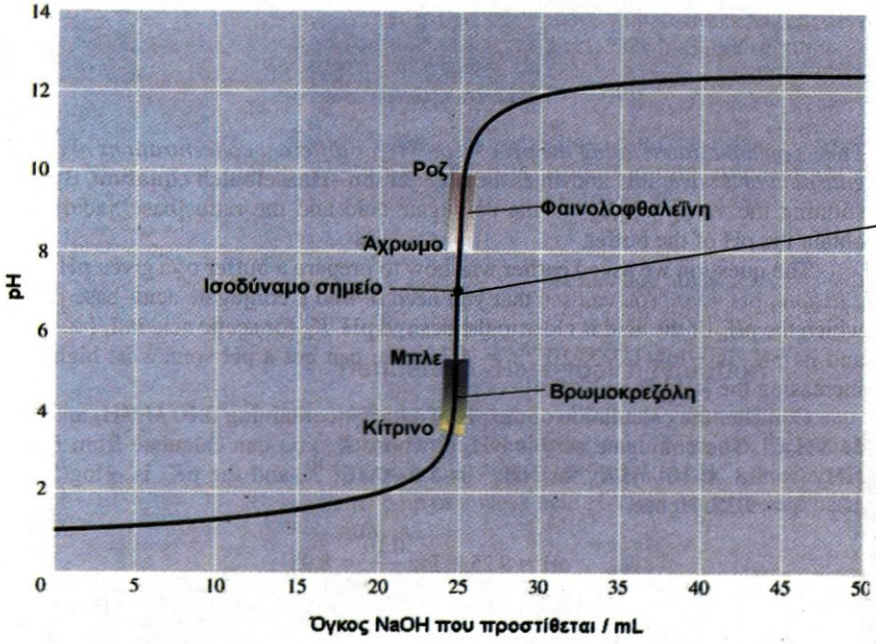


ΣΧΗΜΑ 1.13 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του pH κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης, με βάση την οποία προκύπτει η καμπύλη ογκομέτρησης.

Στη συνέχεια θα δούμε τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις ογκομετρικών αναλύσεων.

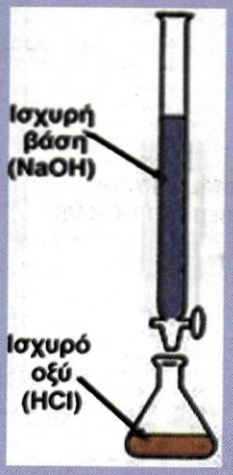
1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει pH = 7 (έχουμε μάθει ότι το διάλυμα NaCl έχει ουδέτερο χαρακτήρα). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη και το πράσινο της βρωμοκρεζόλης γιατί τα πεδία pH αλλαγής χρώματος των δεικτών βρίσκονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.14, στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλη ογκομέτρησης.



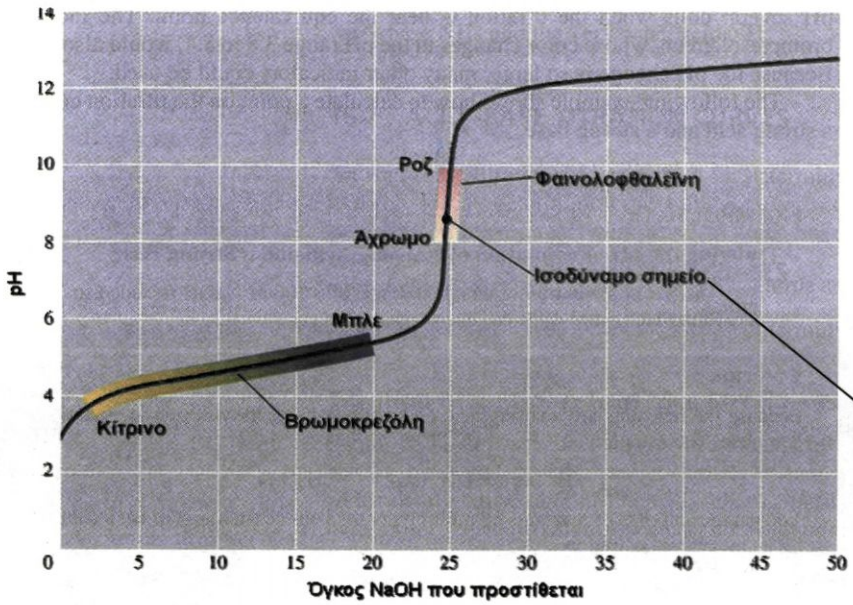
ΣΧΗΜΑ 1.14 καμπύλη ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση π.χ. διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	1.00
5	1.18
10	1.37
15	1.60
20	1.95
21	2.06
22	2.20
23	2.38
24	2.69
25	7.00
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52



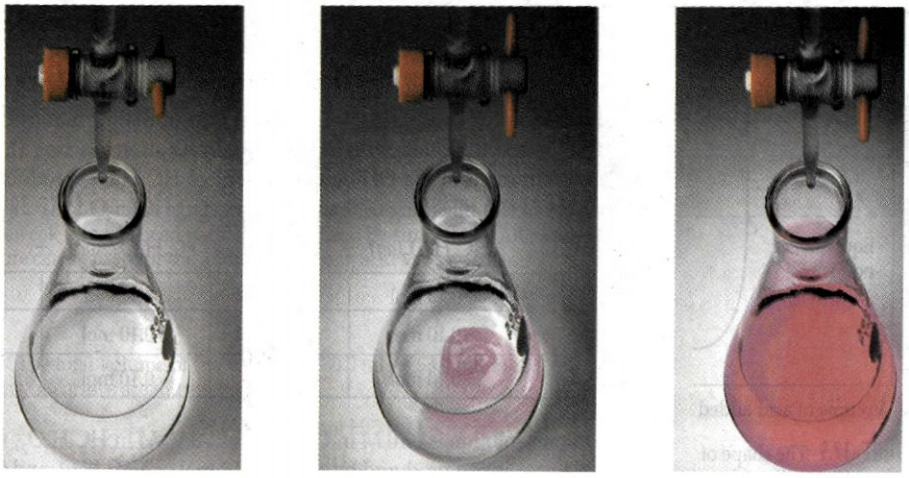
2. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

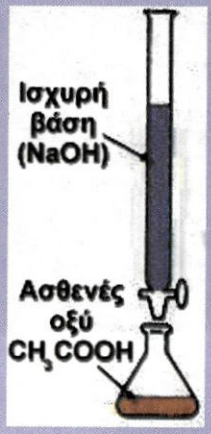
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει pH >7 (το διάλυμα CH_3COONa έχει βασικό χαρακτήρα, λόγω της βάσης CH_3COO^-). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο (βλέπε σχήμα 1.15). Αντίθετα, ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης κρίνεται ακατάλληλος, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης (βλέπε σχήμα 1.15).



Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	2.92
1	3.47
2	3.79
3	3.98
4	4.13
5	4.25
10	4.67
15	5.03
20	5.45
21	5.57
22	5.72
23	5.91
24	6.23
25	8.78
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52

ΣΧΗΜΑ 1.15 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση π.χ. διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH.



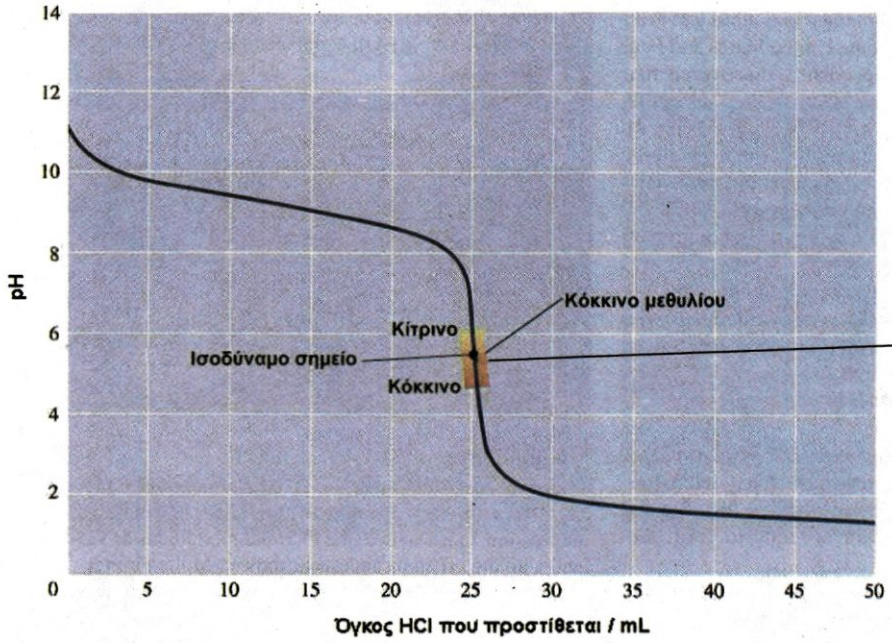


ΣΧΗΜΑ 1.16 Κατά την ογκομέτρηση οξέος (άγνωστο) με πρότυπο διάλυμα NaOH η αλλαγή του χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης από άχρωμο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).

3. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

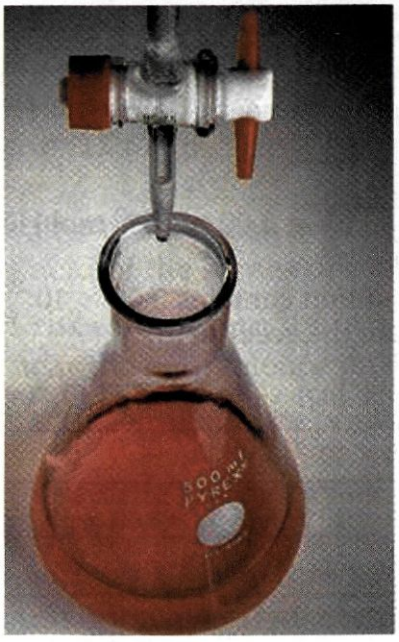
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο

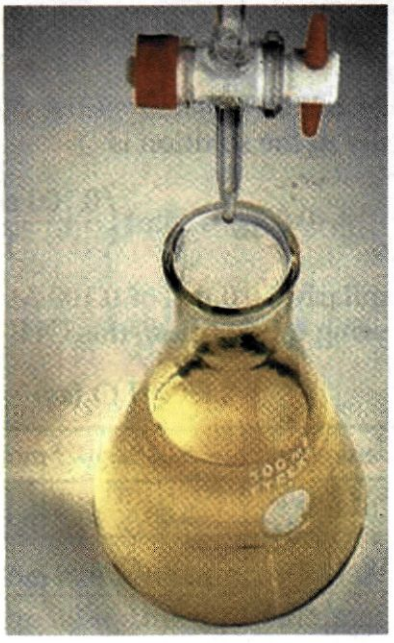
το διάλυμα έχει pH <7 (το διάλυμα NH_4Cl έχει όξινο χαρακτήρα, λόγω του οξέος NH_4^+). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. το κόκκινο του μεθυλίου (το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο). Ενώ ακατάλληλος κρίνεται ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη (το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης).



Προστιθέμενος όγκος HCl / mL	pH
0	11.13
1	10.64
2	10.32
3	10.13
4	9.98
5	9.86
10	9.44
15	9.08
20	8.66
21	8.54
22	8.39
23	8.20
24	7.88
25	5.28
26	2.70
27	2.40
28	2.22
29	2.10
30	2.00
35	1.70
40	1.52
45	1.40
50	1.30

ΣΧΗΜΑ 1.17 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ π.χ. διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl.





ΣΧΗΜΑ 1.18 Κατά την ογκομέτρηση της ασθενούς βάσης NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl η αλλαγή του χρώματος του ερυθρού του μεθυλίου από κίτρινο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).

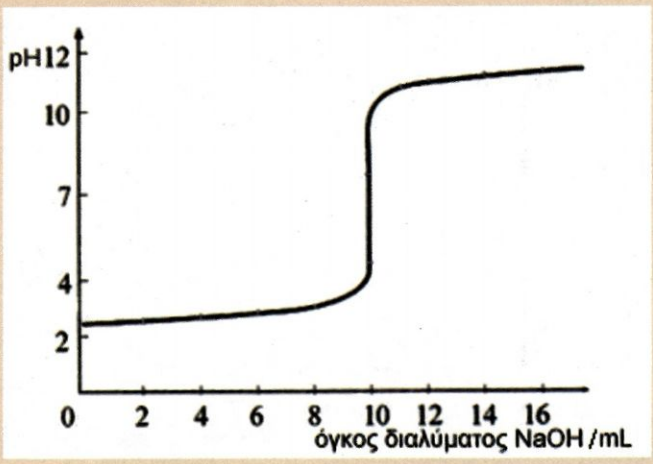
Παράδειγμα 1.18

Διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέος ΗΑ όγκου 500 mL και άγνωστης περιεκτικότητας ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M. Μετρήσεις του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου οδήγησε στον παρακάτω πίνακα:

NaOH / mL	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	9,9	10	10,1	11	12
pH	2,50	2,62	2,81	3,10	3,41	4,41	7,00	9,60	10,6	10,9

α. Να χαράξετε την καμπύλη ογκομέτρησης.
β. Ποια είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του ΗΑ;
γ. Ποιο δείκτη θα διαλέγατε, ανάμεσα σ' αυτούς που δίνονται παρακάτω, για την ογκομέτρηση. Δίνονται οι περιοχές αλλαγής χρώματος αυτών: ηλιανθίνη (pH : 3 - 4,5), μπλε της βρωμοθυμόλης (pH : 6 - 7,5), φαινολοφθαλεΐνη (pH : 8 - 10).

ΛΥΣΗ
α. Με βάση τα δεδομένα η καμπύλη ογκομέτρησης είναι:



β. Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα θα περιέχει μόνο NaA (άλας που προκύπτει από ισχυρό οξύ με ισχυρή βάση) και επομένως θα έχει pH = 7. Συνεπώς, όπως φαίνεται από τη καμπύλη αντίδρασης, η εξουδετέρωση του οξέος ΗΑ γίνεται με 10 mL διαλύματος NaOH 0,2 M που περιέχουν 0,002 mol NaOH. Αν θεωρήσουμε ότι η Molarity του διαλύματος ΗΑ είναι c M, τότε έχουμε:

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$

$$\frac{1\,mol}{\frac{c}{2}\,mol} = \frac{1\,mol}{0{,}002\,mol} \quad \text{ή} \quad c = 0{,}004\ M$$

Άρα η Molarity του διαλύματος ΗΑ είναι 0,004 M.

γ. Διαλέγουμε δείκτη του οποίου το πεδίο pH αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH του ισοδύναμου σημείου, δηλαδή το 7. Τέτοιος δείκτης είναι το μπλε της βρωμοθυμόλης.

1.7 Γινόμενο διαλυτότητας

Ορισμός γινομένου διαλυτότητας

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε τις ετερογενείς ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους, σε κορεσμένα διαλύματα. Δε θα αναφερθούμε σε διαλύματα ευδιάλυτων ιοντικών ουσιών π.χ. διάλυμα NaCl, ούτε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ομοιοπολικών ενώσεων π.χ. διάλυμα H_3BO_3. Θα επικεντρωθούμε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ιοντικών ηλεκτρολυτών (άλατα και υδροξείδια μετάλλων). Στα διαλύματα αυτά η ελάχιστη ποσότητα που περιέχεται στο διάλυμα βρίσκεται αποκλειστικά σε μορφή ιόντων.

Για παράδειγμα, αν προσθέσουμε 1 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα Δ_1), όλη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί, καθώς ο όγκος του H_2O είναι σχετικά μεγάλος. Έτσι έχουμε:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

διαλύονται - παράγονται / mol L^{-1}: 10^{-6} 10^{-6} 10^{-6}

και $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-6}\ M \cdot 10^{-6}\ M = 10^{-12}\ M^2$

Με ανάλογο τρόπο, αν προστεθούν 2 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα Δ_2), ολόκληρη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί στο νερό και θα έχουμε:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

διαλύονται -παράγονται / mol L^{-1}: $2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$

και $[Ag^+][Cl^-] = 2\cdot10^{-6}\ X\ 2\cdot10^{-6} = 4\cdot10^{-12}\ M^2$

Αν τώρα προσθέσουμε 12 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα Δ_3), τότε θα παρατηρήσουμε ότι διαλύονται μόνο 10 mol AgCl, ενώ τα υπόλοιπα 2 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα.. Το ίδιο συμβαίνει αν προσθέσουμε 24 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα Δ_4). Δηλαδή, 10 mol AgCl διαλύονται, ενώ14 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα. Στις δύο αυτές τελευταίες περιπτώσεις έχουμε:

	$AgCl(s) \rightleftharpoons$	$Ag^+(aq)$	$+ Cl^-(aq)$
διαλύονται / M	10^{-5}		
παράγονται / M		10^{-5}	10^{-5}
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	10^{-5}	10^{-5}

με $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$

Έχει δηλαδή αποκατασταθεί ***ετερογενής ισορροπία μεταξύ του εν διαλύσει και αδιάλυτου στερεού*** της μορφής:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Η δυναμική αυτή ισορροπία έχει την έννοια ότι, όσα ιόντα Ag^- και Cl^- εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα του AgCl σε ορισμένο χρόνο.

άλλα τόσα ιόντα Ag^+ και Cl^- επιστρέφουν στο κρυσταλλικό πλέγμα στο ίδιο χρονικό διάστημα

Η σταθερά αυτής της χημικής ισορροπίας ονομάζεται ***σταθερά γινομένου διαλυτότητας*** ή απλά ***γινόμενο διαλυτότητας*** και συμβολίζεται K_s. Η τιμή της K_s, όπως όλες οι σταθερές χημικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη φύση της ιοντικής ένωσης και τη θερμοκρασία.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl, δίνεται από τη σχέση: $K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$

Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του στερεού AgCl δεν αναγράφεται στη σχέση K_s, αφού είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση ενός στερεού είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του. Επίσης να παρατηρήσουμε ότι το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-]$ εκφράζει την τιμή $K_s=10^{-10}$ μόνο όταν τα διαλύματα είναι κορεσμένα (διαλύματα Δ_3 και Δ_4). Αντίθετα, στα ακόρεστα διαλύματα το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-]$ είναι μικρότερο του K_s, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στα διαλύματα Δ_1 και Δ_2, όπου έχουμε $[Ag^+][Cl^-]$ ίσο με 10^{-12} και $4 \cdot 10^{-12}$, αντίστοιχα.

Με ανάλογο σκεπτικό έχουμε για τη δυσδιάλυτη ένωση CaF_2 :

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

και $K_s = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$

Γενικεύοντας για μια δυσδιάλυτη ιοντική ένωση της μορφής $M_\chi A_\psi$ έχουμε:

$$M_\chi A_\psi(s) \rightleftharpoons \chi M^{\psi+}(aq) + \psi A^{\chi-}(aq)$$

$$K_s = [M^{\psi+}]^\chi\,[A^{\chi-}]^\psi$$

➢ *Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (K_s) είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων (υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη) ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμα του.*

Η τιμή της σταθεράς K_s μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη, για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_s τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης.

Διαλυτότητα

Στο προηγούμενο παράδειγμα είδαμε ότι η συγκέντρωση του κορεσμένου υδατικού διαλύματος AgCl ήταν 10^{-5} mol/L. Η συγκέντρωση αυτή εκφράζει τη διαλυτότητα του AgCl στο νερό. Δηλαδή,

➢ *Διαλυτότητα μιας ουσίας είναι η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και ορισμένη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια εκφράζει τη συγκέντρωση του αντίστοιχου κορεσμένου διαλύματος.*

Η διαλυτότητα εκφράζεται συνήθως σε:

1. **% κ.ο**, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύτη
2. **% κ.β**, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 g διαλύτη

• Το γινόμενο διαλυτότητας πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται K_{sp}. Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται K_s.

• Στις περιπτώσεις δυσδιάλυτων ουσιών θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος ισούται με τον όγκο του διαλύτη και αντίστοιχα η μάζα του διαλύματος ισούται με την μάζα του διαλύτη.

3. **mol / L,** δηλαδή σε mol διαλυμένης ουσίας ανά 1L διαλύτη.

Η διαλυτότητα ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται:

1. **από τη φύση του ηλεκτρολύτη και του διαλύτη.**

Γενικά ισχύει ο κανόνας «όμοια ομοίοις διαλύονται», που σημαίνει ότι οι ιοντικές (πολικές) ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι ομοιοπολικές (μη πολικές ή ασθενώς πολικές) σε μη πολικούς διαλύτες. Γι΄ αυτό το NaCl διαλύεται στο νερό και όχι στη βενζίνη.

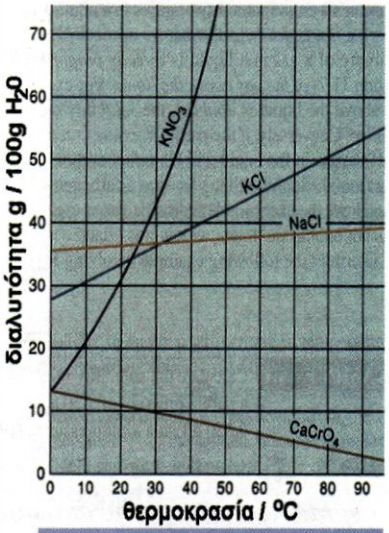
2. **από τη θερμοκρασία.**

Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας και του γινομένου διαλυτότητας, K_s.

3. **από την επίδραση κοινού ιόντος.**

Αν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί άλλος ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν με τον πρώτο, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του αδιάλυτου στερεού, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, όπως ακριβώς με την προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού. Π.χ. αν προσθέσουμε ευδιάλυτο $AgNO_3$ ή NaCl σε διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη AgCl, η διαλυτότητα αυτού ελαττώνεται, δηλαδή η ισορροπία $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ μετατοπίζεται αριστερά, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος (Ag^+ ή Cl^-).

• Συνήθως η διαλυτότητα των αερίων στα υγρά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνει με την αύξηση της πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 1.19 Διαλυτότητες διαφόρων αλάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Σχέση μεταξύ της διαλυτότητας (*s*) και του γινομένου διαλυτότητας (K_s)

Έστω s η διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης $M_\chi A_\psi$, τότε έχουμε:

	$M_xA_y\,(s) \rightleftharpoons$	$xM^{\Psi+}(aq)$ +	$yA^{X-}\,(aq)$
διαλύονται - παράγονται/ M	s	x s	y s
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	x s	y s

Συνεπώς, $K_s = [M^{y+}]^x\,[A^{x-}]^y = (xs)^x\,(ys)^y = x^x y^y\, s^{x+y}$

Δηλαδή,

$$K_s = x^x y^y\, s^{x+y}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα από την τιμή του K_s, και το αντίθετα το K_s, από τη διαλυτότητα

Παράδειγμα 1.19

Δίνεται ότι το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 είναι $K_s = 4 \cdot 10^{-12}$.

α. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 στο H_2O;

β. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα $AgNO_3$ 0,1 M;
γ. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1 M;
δ. Συγκρίνετε τις δύο τελευταίες διαλυτότητες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Πρώτα υπολογίζουμε τη διαλυτότητα (s) του Ag_2CrO_4 στο H_2O.

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

διαλύονται - παράγονται / M $\quad s \quad 2s \quad s$

$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s = 10^{-4}$ mol L^{-1}

δηλαδή η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 είναι 10^{-4} mol L^{-1}.

β. Έστω s_1 η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα 0,1 M $AgNO_3$. Στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι εξής διαστάσεις και διαλύσεις:

	$AgNO_3$ →	$Ag^+(aq)$ +	$NO_3^-(aq)$
διίστανται / M	0,1		
παράγονται		0,1	0,1
	$Ag_2CrO_4(s)$ ⇌	$2Ag^+(aq)$ +	$CrO_4^{2-}(aq)$
διαλύονται / M	s_1		
παράγονται		$2s_1$	s_1
ισορροπία / M		$0,1+2s_1$	s_1

Όμως, $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s$ ή $(0,1 + 2s_1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$
Θεωρούμε $0,1 + 2x \approx 0,1$, οπότε έχουμε: $(0,1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s_1 = 4.10^{-10}$. Δηλαδή, η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα 0,1 M $AgNO_3$ είναι 4.10^{-10} M.

γ. Έστω s_2 mol /L η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1M. Στο διάλυμα αυτό έχουμε τις εξής διαστάσεις:

	K_2CrO_4 →	$2K^+(aq)$ +	$CrO_4^{2-}(aq)$
διίστανται/ M	0,1		
παράγονται		0,2	0,1
	$Ag_2CrO_4(s)$ ⇌	$2Ag^+(aq)$ +	$CrO_4^{2-}(aq)$
διαλύονται/ M παράγονται	s_2	$2s_2$	s_2
ισορροπία / M		$2s_2$	$(0,1+s_2)$

Αφού το διάλυμα θα είναι ***κορεσμένο*** σε Ag_2CrO_4, ισχύει:

$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s$ ή $(2\,s_2)^2 \cdot (0{,}1 + s_2) = 4 \cdot 10^{-12}$

Θεωρούμε $0{,}1 + s_2 \approx 0{,}1$ και έχουμε:

$(2\,s_2)^2 \cdot 0{,}1 = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s_2 = 10^{-5,5}$ M

δ. Βλέπουμε ότι με την παρουσία κοινού ιόντος Ag^+ ή CrO_4^{2-} η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 ελαττώνεται. Η επίδραση του κοινού ιόντος Ag^+ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CrO_4^{2-}, γιατί είναι μεγαλύτερη η δύναμη στην οποία υψώνεται η $[Ag^+]$ από αυτήν που υψώνεται η $[CrO_4^{2-}]$ στην έκφραση της K_s. Με άλλα λόγια, ***προκαλείται μεγαλύτερη επίδραση από το κοινό ιόν που έχει μεγαλύτερο συντελεστή στην εξίσωση διάστασης.***

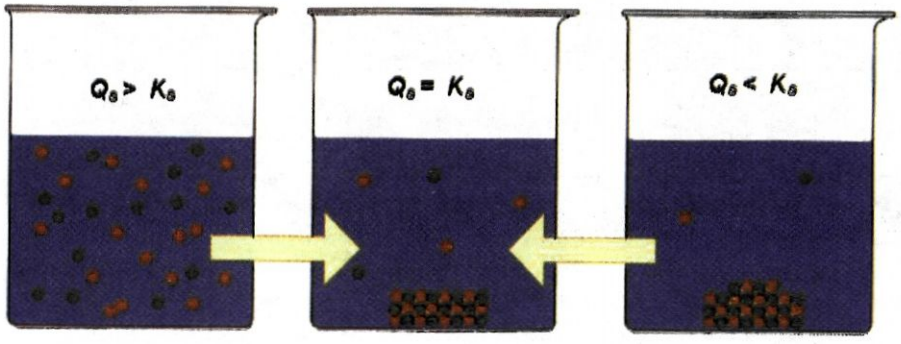
Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν προκύπτει ότι για να σχηματιστεί ένα ίζημα, είναι απαραίτητο να υπάρχουν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των ιόντων τους στο διάλυμα. Θα πρέπει δηλαδή το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων τους αφού υψωθούν στην κατάλληλη δύναμη να υπερβαίνει τη τιμή της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας, K_s. Το γινόμενο αυτό ονομάζεται ***γινόμενο ιόντων*** και συμβολίζεται Q_s. Για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη της μορφής $M_\chi A_\psi$ έχουμε: $Q_s = [M^{\psi+}]^\chi\,[A^{\chi-}]^\psi$. Κριτήριο λοιπόν για την πρόβλεψη σχηματισμού ή μη ιζήματος, είναι η σύγκριση του γινομένου των ιόντων Q_s που υπάρχουν μια δεδομένη στιγμή στο διάλυμα, με την τιμή K_s. Δηλαδή:

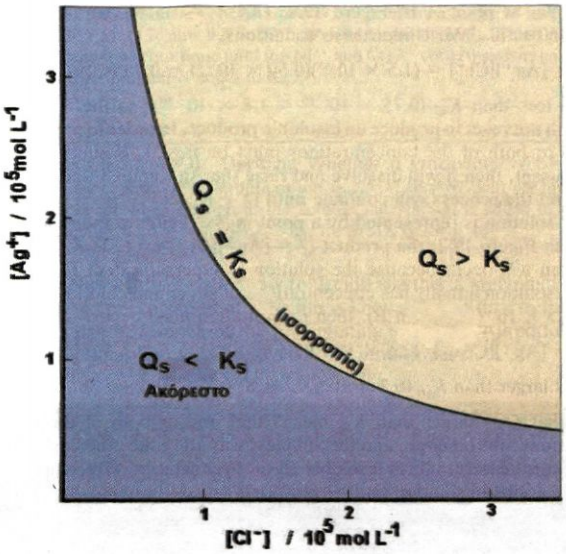
$Q_s < K_s$: ακόρεστο διάλυμα και αν υπάρχει ίζημα αυτό διαλύεται.

$Q_s = K_s$: κορεσμένο διάλυμα, χωρίς να σχηματίζεται ίζημα.

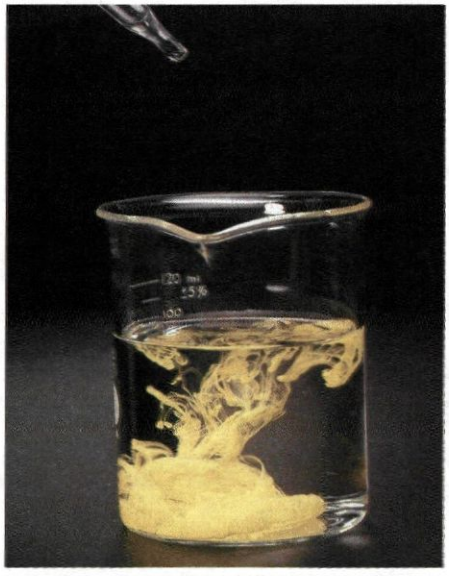
$Q_s > K_s$: σχηματίζεται ίζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q'_s = K_s$.



ΣΧΗΜΑ 1.20 Ανάλογα με την τιμή που έχει το Q_s μια δεδομένη στιγμή σε σχέση με το K_s έχουμε, είτε καταβύθιση (αριστερό δοχείο), είτε διάλυση του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη (δεξιό δοχείο), ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία που εικονίζεται στο μεσαίο δοχείο.



ΣΧΗΜΑ 1.21 α. Διαγραμματική απεικόνιση των συνθηκών κάτω από τις οποίες σχηματίζεται ίζημα AgCl β. σχηματισμός ιζήματος AgCl κατά την ανάμιξη διαλύματος $AgNO_3$ με διάλυμα NaCl



ΣΧΗΜΑ 1.22 Σχηματισμός ιζήματος PbI_2 κατά την ανάμιξη διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ με διάλυμα KI.

Παράδειγμα 1.20

Σε διάλυμα $MgCl_2$ 0,01 M προσθέτουμε καθαρό NaOH. Αν $K_{s\,Mg(OH)_2} = 9 \cdot 10^{-12}$, να βρεθούν:

α. η μέγιστη επιτρεπτή $[OH^-]$ για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$,

β. η ελάχιστη επιτρεπτή $[OH^-]$ για να καταβυθιστεί $Mg(OH)_2$.

ΛΥΣΗ

Κατά την προσθήκη καθαρού NaOH στο διάλυμα δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Στο νέο διάλυμα η συγκέντρωση του $MgCl_2$ παραμένει 0,01 M, ενώ η συγκέντρωση του NaOH έστω ότι είναι x M.

Προφανώς μετά από πλήρη διάσταση του $MgCl_2$ και του NaOH έχουμε: $[Mg^{2+}] = 0{,}01$ M και $[OH^-] = x$ M.

α. Για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ πρέπει:

$Q_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 \leq K_s$ ή $0{,}01 \cdot x^2 \leq 9 \cdot 10^{-12}$ ή $x \leq 3 \cdot 10^{-5}$

άρα: $[OH^-]_{max} = 3 \cdot 10^{-5}$ M

β. Για να καταβυθιστεί $Mg(OH)_2$ πρέπει:

$Q_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$ ή $0{,}01 \cdot x^2 > 9 \cdot 10^{-12}$ ή $x > 3 \cdot 10^{-5}$

Δηλαδή για να σχηματιστεί ίζημα πρέπει η συγκέντρωση OH^- να είναι λίγο μεγαλύτερη από $3 \cdot 10^{-5}$ M.

Εφαρμογή

Σε διάλυμα $Ca(NO_3)_2$ 0,01 M όγκου 1 L, προσθέτουμε καθαρό NaF. Να βρεθούν:

α. η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2,

β. η ελάχιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να καταβυθιστεί CaF_2.

Δίνεται $K_{s\,CaF_2} = 4 \cdot 10^{-12}$.

$2\ 10^{-5}$ mol NaF

Παράδειγμα 1.21

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος $AgNO_3$ 10^{-4} M με 2 L διαλύματος NaCl $4 \cdot 10^{-5}$ M. Να προβλέψετε αν θα σχηματιστεί ίζημα AgCl και αν ναι, πόσα mol AgCl καταβυθίζονται; Δίνεται $K_{s\,AgCl} = 10^{-10}$.

ΛΥΣΗ

Τη στιγμή της ανάμιξης οι συγκεντρώσεις των δύο αλάτων στο διάλυμα είναι:

$AgNO_3$: 5.10^{-5} M και NaCl : $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Τα άλατα διίστανται πλήρως και δίνουν: $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ M και $[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-5}$ M. Τη στιγμή της ανάμιξης:

$Q_s = [Ag^+][Cl^-] = 5 \cdot 10^{-5} \times 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-9} > K_s$

Συνεπώς, μετά την ανάμιξη θα καταβυθιστεί ποσότητα AgCl μέχρις ότου το Q_s γίνει $Q'_s = K_s$.

	Ag^+ +	Cl^- ⇌	$AgCl_{(s)}$
αρχικά / M	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-
καταβυθίζονται σχηματίζονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	$(5 \cdot 10^{-5} - x)$	$(2 \cdot 10^{-5} - x)$	x

Στην ισορροπία:

$[Ag^+][Cl^-] = K_s$ ή $(5 \cdot 10^{-5} - x)(2 \cdot 10^{-5} - x) = 10^{-10}$ ή $x_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ και $x_2 = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$),

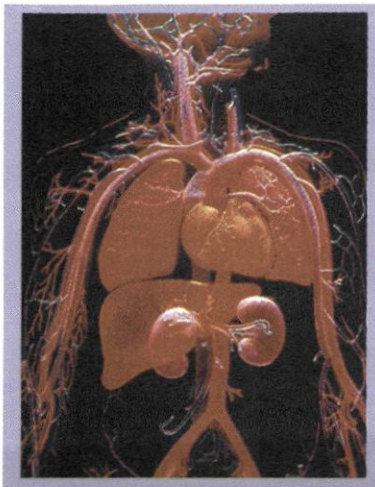
πρέπει: $0 < x < 2 \cdot 10^{-5}$ και η δεκτή ρίζα είναι $x_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ και αφού το διάλυμα έχει όγκο 4 L η ποσότητα του AgCl που θα καταβυθιστεί είναι $4 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol $= 6{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol.

Εφαρμογή

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος $BaCl_2$ 0,01 M με 8 L διαλύματος $Na_2SO_4 10^{-5}$ M. Πόσα mol ιζήματος θα σχηματιστούν;

Δίνεται $K_{s\,BaSO_4} = 10^{-10}$

$7{,}95\ 10^{-7}$ mol $BaSO_4$



Γνωρίζεις ότι.....

Ρυθμιστικά διαλύματα στο αίμα μας

Η παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων στο αίμα, καθώς και σε άλλα υγρά του οργανισμού μας, έχει θεμελιώδη σημασία. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί οι διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας, γίνονται παρουσία ενζύμων, που ως γνωστό η δράση τους επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Η κανονική τιμή του pH του πλάσματος του αίματος του ανθρώπου είναι μεταξύ 7,35 –7,45. Μικρές αλλαγές στην τιμή του pH της τάξεως του δέκατου της μονάδος μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες ή ακόμα το θάνατο.

Οξέωση έχουμε όταν η τιμή του pH πέσει κάτω από την κανονική τιμή π.χ. γίνει 7,2. Αυτό μπορεί να προέλθει από καρδιακή ή νεφρική ανεπάρκεια, από παρατεταμένη διάρροια ή ακόμα από εξαντλητική γυμναστική κλπ. Συνέπεια αυτού είναι ο ασθενής να περιέλθει σε κωματώδη κατάσταση. Με άλλα λόγια αυτή η ελάχιστη μεταβολή στο pH, που αντιστοιχεί σε αύξηση της $[H_3O^+]$ της τάξεως του $4\ 10^{-8}$ M, μπορεί να φέρει ένα υγιή άνθρωπο κοντά στο θάνατο.

Αλκάλωση έχουμε όταν το pH του αίματος υπερβεί την τιμή 7,6 και αυτό συνοδεύεται με μυϊκή ακαμψία. Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι ορειβάτες που σκαρφαλώνουν σε μεγάλα ύψη, π.χ. στην κορυφή του Έβερεστ (8848 m), παρουσιάζουν υψηλές τιμές pH στο αίμα τους π.χ. 7,7-7,8, λόγω της ταχύπνοιας που παρουσιάζουν εξ αιτίας της πολύ χαμηλής πίεσης του οξυγόνου.

Το πλάσμα του αίματος διατηρείται σε σχεδόν σταθερή τιμή pH με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων, όπως ανθρακικών, φωσφορικών αλάτων και πρωτεϊνών. Απ΄ αυτά ίσως σημαντικότερο είναι το σύστημα H_2CO_3 / HCO_3^-, του οποίου η ρυθμιστική δράση στηρίζεται στην ισορροπία:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$

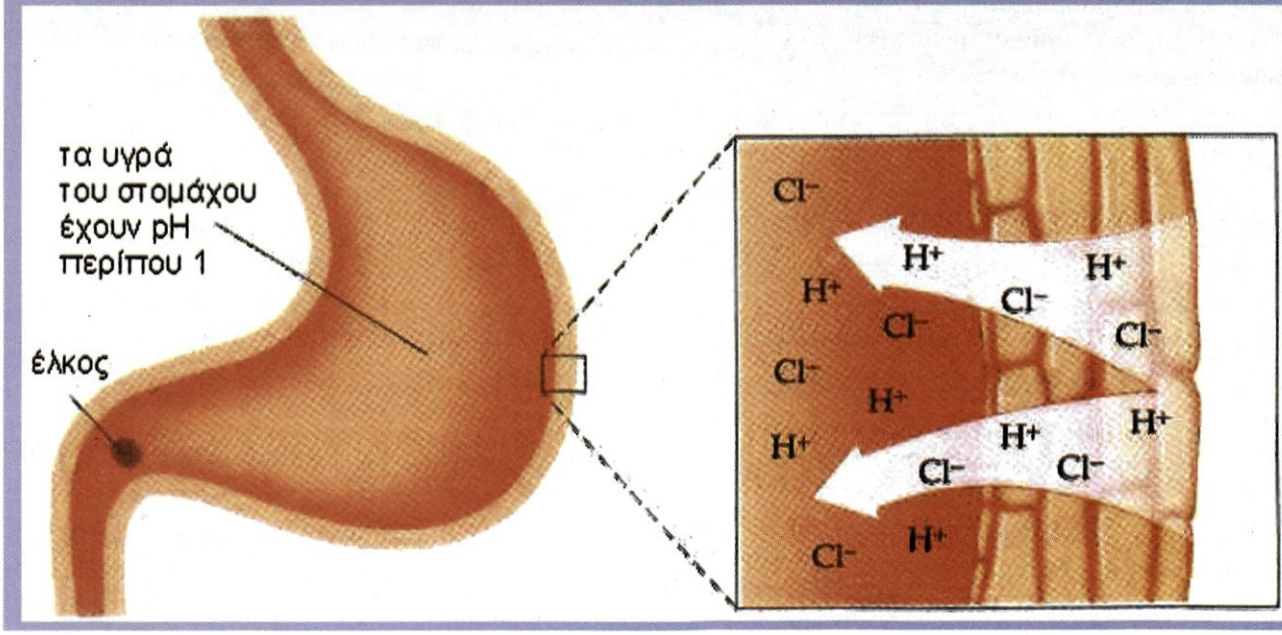
Το CO_2 εισέρχεται στο αίμα, σε μορφή H_2CO_3, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας αναπνοής (το CO_2 ανταλλάσσεται με το O_2 στους πνεύμονες). Η περιεκτικότητα του αίματος σε H_2CO_3 καθορίζεται από το ποσό του CO_2 που εκπνέουμε, το οποίο συσχετίζεται με την ταχύτητα και το βάθος εισπνοής. Η κανονική γραμμομοριακή σχέση HCO_3^- / H_2CO_3 στο αίμα είναι 20/1. Αν η συγκέντρωση του HCO_3^- αυξηθεί σε σχέση με αυτή του H_2CO_3, τότε το pH του αίματος αυξάνεται (αλκάλωση). Αν η συγκέντρωση του H_2CO_3 αυξηθεί σε σχέση με αυτή του HCO_3^-, τότε το pH του αίματος μειώνεται (οξέωση).

Για να αντιληφθείτε την υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του αίματος, ας υποθέσουμε ότι προσθέτουμε 0,01 mol HCl σε 1 L αίματος. Τότε, το pH του αίματος μεταβάλλεται από 7,4 σε 7,2. Αν κάνουμε το ίδιο πείραμα, προσθέτοντας 0,01 mol HCl σε 1 L αλατόνερου (που είναι ισοτονικό προς το αίμα), το pH θα μεταβληθεί από 7,0 σε 2,0.

Η αιμογλοβίνη που υπάρχει στα ερυθρά αιμοσφαίρια, που εικονίζονται παραπάνω, μεταφέρει το οξυγόνο στους ιστούς. Η ισορροπία κλειδί γι' αυτή τη δράση είναι: $HHb + O_2 \rightleftharpoons H^+ + HbO_2^-$. Δηλαδή η θεμελιώδης αυτή δράση ελέγχεται από το pH. Σε όξινο περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δε μπορεί να συγκρατήσει σταθερά το O_2, ενώ σε βασικό περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δεν αφήνει εύκολα το O_2 στους ιστούς.

Οξέα στο στομάχι μας

Το pH στο στομάχι μας είναι περίπου 1 και οφείλεται στην παρουσία υδροχλωρικού οξέος, που εκκρίνεται από τα τοιχώματα του στομάχου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτή η συγκέντρωση του οξέος είναι ικανή να διαλύσει ακόμα και ένα κομμάτι μέταλλο π.χ.Zn. Σε μερικούς ανθρώπους η ποσότητα του οξέος που εκκρίνεται στο στομάχι είναι περισσότερη από ότι χρειάζεται για τη χώνευση των τροφών, με αποτέλεσμα να προκαλούνται στομαχικές διαταραχές. Για την καταπολέμηση αυτού χρησιμοποιούνται οι λεγόμενες αντιόξινες ουσίες (antacids), δηλαδή βάσεις, όπως η σόδα - $NaHCO_3$, το γάλα της μαγνησίας - $Mg(OH)_2$ κλπ., τα οποία εξουδετερώνουν την περίσσεια του οξέος.



Ανακεφαλαίωση

1. Διάσταση ιοντικής ηλεκτρολυτικής ένωσης είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ηλεκτρολυτική διάσταση επιτυγχάνεται συνήθως με διάλυση στο H_2O π.χ. $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$.

Ιοντισμός ομοιοπολικής ένωσης σε υδατικό διάλυμα ονομάζεται η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του νερού προς σχηματισμό ιόντων. Αν η ένωση δίνει πρωτόνιο στο H_2O ονομάζεται οξύ (θεωρία Brönsted - Lowry). Για παράδειγμα το HCl είναι οξύ επειδή $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$. Αν η ένωση δέχεται πρωτόνιο από το H_2O ονομάζεται βάση. Για παράδειγμα η NH_3 είναι βάση, επειδή $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.

2. Ένα οξύ που ιοντίζεται πλήρως (α =1) στο H_2O λέγεται ισχυρό, ενώ ένα οξύ που ιοντίζεται μερικώς (α<1) λέγεται ασθενές. Τα αντίστοιχα ισχύουν για τις βάσεις.

3. Γενικώς ισχύει $\underset{\text{οξύ}}{HA} \rightarrow \underset{\text{πρωτόνιο}}{H^+} + \underset{\text{βάση}}{A^-}$. Η βάση A^- ονομάζεται συζυγής του οξέος HA και το ζεύγος HA / A^- ονομάζεται συζυγές ζεύγος.

4. Σε κάθε υδατικό διάλυμα στους 25 °C έχουμε: $[H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$.

5. Ορίζουμε $pH = -\log[H_3O^+]$ και $pOH = -\log[OH^-]$

6. Σε όξινα υδατικά διαλύματα έχουμε: pH < 7 < pOH
Σε βασικά υδατικά διαλύματα έχουμε: pH > 7 > pOH
Σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα έχουμε: pH = 7 = pOH

7. Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA είναι: $K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

8. Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B είναι: $K_b = \dfrac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$

9. Ο νόμος αραίωσης του Ostwald είναι: $K_a = \dfrac{a^2c}{1-a}$. Αν $a \leq 0,1$ τότε $K_a = a^2c$

10. Η σχέση που συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA και την K_b της συζυγούς του βάσης A^- είναι: $K_{HA} \cdot K_{A^-} = K_w$

11. Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το A^-, τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^- που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες είναι μία και μόνη.

12. Σε ένα διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA $c_{οξ}$ M και τη συζυγή του βάση π.χ. NaA $c_{βασ}$ M, μετά από τις σχετικές προσεγγίσεις, ισχύει: $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$

Αντίστοιχη σχέση ισχύει για διάλυμα ασθενούς βάσης BOH και του συζυγούς οξέος της π.χ. BCl: $[OH^-] = K_b \dfrac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$

13. Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH μένει περίπου σταθερό, όταν προστεθεί σε αυτά μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Τα διαλύματα αυτά διατηρούν σταθερό το pH και κατά την αραίωση τους σε κάποια όρια. Στα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch: $pH = pK_a + \log \dfrac{c_{βάσης}}{c_{οξέος}}$

14. Δείκτες οξέων - βάσεων (πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

15. Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης, που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

16. Σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας (K_s) για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη π.χ. το $Ca_3(PO_4)_2$ είναι η τιμή του γινομένου $[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$ σε κορεσμένο διάλυμα του.

17. Διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη και καθορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L στο αντίστοιχο κορεσμένο διάλυμα.

18. Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος:
Αν $Q_s < K_s$ το διάλυμα είναι ακόρεστο.
Αν $Q_s = K_s$ το διάλυμα είναι κορεσμένο, χωρίς να σχηματίζεται ίζημα
Αν $Q_s > K_s$ τότε σχηματίζεται ίζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q_s' = K_s$

Λέξεις - κλειδιά

Διάσταση
Ιοντισμός
Οξύ - βάση
Brönsted - Lowry
Συζυγές οξύ
Συζυγής βάση
Συζυγές ζεύγος
pH
Σταθερά ιοντισμού
Βαθμός ιοντισμού
Νόμος του Ostwald
Κοινό ιόν
Ρυθμιστικό διάλυμα
Δείκτης
Ογκομέτρηση
Γινόμενο διαλυτότητας
Διαλυτότητα
Κορεσμένο διάλυμα
Ακόρεστο διάλυμα

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Πώς γίνεται η διάλυση μιας ιοντικής ένωσης π.χ. NaCl στο νερό;

2. Τι ονομάζεται οξύ και τι βάση σύμφωνα με τη θεωρία των Brönsted-Lowry;

3. Πώς γίνεται η διάλυση του HF στο νερό;

4. Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της NH_3 στο νερό;

5. Πότε ένα οξύ χαρακτηρίζεται ασθενές σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρό; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.

6. Πότε μια βάση χαρακτηρίζεται ασθενής σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρή; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.

7. Πώς ορίζονται το pH και το pOH;

8. Ποια σχέση ισχύει μεταξύ pH και pOH στους 25 °C;
i. σε ουδέτερα διαλύματα, ii. σε όξινα διαλύματα, iii. σε βασικά διαλύματα;

9. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;

10. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;

11. Ποιος είναι ο νόμος αραίωσης του Ostwald;

12. Ποια σχέση συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA με την K_b της συζυγούς βάσης (A^-);

13. Τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα;

14. Τι ονομάζονται πρωτολυτικοί δείκτες και που χρησιμοποιούνται;

15. Τι ονομάζεται διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη;

16. Πώς ορίζεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_s) ενός δυσδιάλυτου ισχυρού ηλεκτρολύτη π.χ. $Ca_3(PO_4)_2$;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Υδατικά διαλύματα ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων.

17. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία …… και δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο ……χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.

β. Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να ..... ένα ή περισσότερα πρωτόνια. Βάση είναι η ουσία που μπορεί να ..... ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

γ. Η βάση A^- λέγεται ..... του οξέος ΗΑ.

Το οξύ HB^+ λέγεται ..... της βάσης Β.

Το ζεύγος ΗΑ και A^- ονομάζεται .....ζεύγος.

Το ζεύγος HF και ..... ονομάζεται συζυγές ζεύγος.

18. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Το συζυγές οξύ της NH_3 είναι το NH_4^+.

β. Η συζυγής βάση του H_2O είναι το H_3O^+.

γ. Σε κάθε υδατικό διάλυμα και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ισχύει η σχέση $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

δ. Στα υδατικά διαλύματα οξέων: $[H_3O^+] > [OH^-]$

ε. Στα υδατικά διαλύματα βάσεων: $[H_3O^+] < [OH^-]$

* **19.** Για κάθε μία από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις και για την κατεύθυνση που δείχνει το βέλος, να σημειώσετε ποια ουσία δρα ως οξύ και ποια είναι η συζυγής βάση της.

α. $2H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$

β. $H_2O + CO_3^= \longrightarrow OH^- + HCO_3^-$

γ. $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \longrightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$

δ. $NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$

20. Να υπολογίσετε το pH στα παρακάτω διαλύματα:

α. HCl 0,01 M

β. 10 L διαλύματος που περιέχει 0,1 mol HNO_3

γ. 10 L διαλύματος HNO_3 0,1 M

δ. 100 mL διαλύματος που περιέχει 0,001 mol NaOH

ε. 100 mL διαλύματος NaOH 10^{-3} M.

α. 2, β. 2, γ. 1, δ. 12, ε. 11

21. Σε διάλυμα HCl με pH = 2 προσθέτουμε νερό και παίρνουμε αραιωμένο διάλυμα το οποίο έχει pH:

α. 1,5 β. 12 γ. 2,5 δ. 7

22. Σε διάλυμα NaOH με pH =13 προσθέτουμε νερό και παίρνουμε αραιωμένο διάλυμα, το οποίο έχει pH:

α. 1 β. 12,2 γ. 7 δ. 13,5

23. Σε διάλυμα HNO_3 0,001 M προσθέτουμε καθαρό HNO_3 και παίρνουμε διάλυμα, το οποίο έχει όγκο ίσο με τον αρχικό όγκο και pH:

α. 3,5 β. 7 γ. 6 δ. 2,3

24. Ποια είναι η Molarity διαλύματος NaOH με pH = 12;

0,01 M

* **25.** Ποια είναι η συγκέντρωση H_3O^+ διαλύματος HCl 10^{-7} M;

$1,6 \cdot 10^{-7}$ M

26. Σε κάθε διάλυμα που αναφέρεται στην πρώτη στήλη (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	13
HBr 10^{-4} M	4
NaOH 0,1 M	11
KOH 10^{-3} M	2

* **27.** Το pH διαλύματος NaOH 10^{-8} M έχει μία από τις επόμενες τιμές:
α. pH=6 β. pH=8 γ. pH=7,02 δ. pH=14
Να διαλέξετε τη σωστή απάντηση.

28. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 0,08 g NaOH και παίρνουμε 200 mL διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

pH = 12

29. Σε 2 L διαλύματος HNO_3, που έχει pH = 1 προσθέτουμε 198 L H_2O και παίρνουμε 200 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

pH = 3

30. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες για ένα διάλυμα ισχυρού οξέος HA 1 M;
α. $[A^-] > [H_3O^+]$
β. το pH του διαλύματος είναι 0
γ. $[H_3O^+] = 1$ M
δ. $[H_3O^+] + [A^-] = 1$ M

31. Σε κάποιο υδατικό διάλυμα έχουμε $[H_3O^+] = 100[OH^-]$. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος.

pH = 6

* **32.** α. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl 1 M με διάλυμα HCl 3 M, για να πάρουμε διάλυμα HCl 2 M;
β. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl με pH = 1 και διάλυμα HCl με pH = 3, για να πάρουμε διάλυμα με pH = 2;

α. 1:1, β. 1:10

33. Σε υδατικό διάλυμα ισχύει $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ M. Το pH του διαλύματος είναι:
α. 9,7 β. 8,5 γ. 5,5 δ. 4,3

34. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 50 mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά δύο μονάδες.

4950 mL

35. x L αερίου HCl (μετρημένα σε STP) διαλύονται σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 500 mL. 10 mL από το διάλυμα αυτό αραιώνεται με νερό σε όγκο 100 mL. Το τελικό διάλυμα έχει pH = 1. Ποια είναι η τιμή του x;

11,2 L

36. 0,12 g Ca προστίθενται σε 600 mL H_2O. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος; Θεωρούμε ότι ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 600 mL. (Υπόδειξη: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$).

pH = 12

β. Ασθενή Οξέα - Ασθενείς Βάσεις

37. Σε κάθε διάλυμα της πρώτης στήλης (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	3
HA 0,1 M (α = 0,01)	2
NaOH 10^{-2} M	11
NH_3 0,1 M (α = 0,01)	12

38. Ποιο είναι το πιθανό pH διαλύματος ασθενούς οξέος HA 10^{-2} M;
α. 1 β. 2 γ. 4 δ. 8

39. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M αραιώνεται με νερό. Να εξηγήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και να τις χαρακτηρίσετε με Σ και ποιες είναι λανθασμένες και να τις χαρακτηρίσετε με Λ (η θερμοκρασία παραμένει σταθερή).
α. Ο βαθμός ιοντισμού του HA στα δύο διαλύματα είναι ο ίδιος.
β. Το pH του διαλύματος αυξάνεται με την αραίωση.
γ. Στο αραιωμένο διάλυμα $[OH^-]$ είναι μεγαλύτερη από την $[H_3O^+]$.
δ. Κατά την αραίωση η K_a του οξέος παραμένει σταθερή.

40. Διαθέτουμε διάλυμα ασθενούς οξέος HA 1M με $K_a = 10^{-6}$.
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
β. Σε 10 mL του διαλύματος προσθέτουμε 990 mL H_2O και παίρνουμε 1000 ml διαλύματος . Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος ;
γ. Ποιος είναι ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1:\alpha_2$ του οξέος στα δύο διαλύματα;

α. 3, β. 4, γ. 1:10

41. Το pH διαλύματος NH_3 είναι 11. Ποια είναι η w/v περιεκτικότητα του διαλύματος της NH_3 και ποιος ο βαθμός ιονισμού της NH_3;
Δίνεται η σταθερά ιοντισμού της NH_3: $K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

0,17% w/v, $\alpha = 10^{-2}$

42. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος HA σε σταθερή θερμοκρασία ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ……, ενώ η σταθερά ιοντισμού …… ……..
β. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ασθενούς βάσης BOH σε σταθερή θερμοκρασία ο βαθμός ιοντισμού της βάσης …….. και το pH του διαλύματος …… .

43. Ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ σε διάλυμα 1 Μ και στους 25 °C είναι 1%. Ποια είναι η σταθερά ιονισμού K_a του ΗΑ στους 25 °C;

$K_a = 10^{-4}$

44. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες για ένα διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 0,1 Μ;

α. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με 1.

β. $[H_3O^+] >> [A^-]$

γ. $[H_3O^+] = [A^-]$

δ. Το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 1.

ε. Το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 1.

45. Πόσα λίτρα νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 3 L διαλύματος οξέος ΗΑ 0,1 Μ για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά 1 μονάδα; Δίνεται $K_a = 10^{-7}$.

297 L

46. Σε 25 mL διαλύματος ασθενούς μονόξινης βάσης Β 1 Μ με $K_b = 10^{-6}$ προσθέτουμε 75 mL H_2O και παίρνουμε 100 mL διαλύματος. Ποιος ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1:\alpha_2$ της Β στα δύο διαλύματα;

$\alpha_1/\alpha_2 = 1/2$

47. Πόσα mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 Μ περιέχουν την ίδια ποσότητα κατιόντων H_3O^+ με αυτή που περιέχουν 10 mL διαλύματος HCl 0,05 Μ; Δίνεται: K_a $CH_3COOH = 10^{-5}$.

500 mL

48. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Αν ένα ασθενές οξύ ΗΑ σε διάλυμα 10^{-2} Μ έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha_1 = 10^{-2}$ και ένα άλλο οξύ ΗΒ σε διάλυμα 1 Μ έχει βαθμό ιονισμού $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-3}$, τότε το οξύ ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ γιατί $\alpha_1 > \alpha_2$.

β. Αν η K_a ασθενούς οξέος ΗΑ είναι μεγαλύτερη από την K_a' ασθενούς οξέος ΗΒ σε θ = 25 °C, τότε το οξύ ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ.

γ. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ισχυρού οξέος π.χ. HCl 1 Μ (α = 1) ο βαθμός ιοντισμού του οξέος μεταβάλλεται.

δ. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος π.χ. HF 1 Μ ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται.

* **49.** Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα HCOOH του οποίου το pH να είναι μεγαλύτερο του 2. Ποια είναι η μεγαλύτερη δυνατή μάζα HCOOH που μπορούμε να προσθέσουμε σε 200 mL νερού θεωρώντας ότι με την προσθήκη του HCOOH δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος; Δίνεται $K_a = 10^{-4}$.

9,2 g

* **50.** Δύο υδατικά διαλύματα μονόξινων βάσεων Β και Γ έχουν την ίδια συγκέντρωση.

α. Αν το διάλυμα της Β έχει μικρότερο pH από το διάλυμα της Γ, ποια από τις δύο βάσεις είναι ισχυρότερη;

β. Αν έχουμε ίσους όγκους από τα διαλύματα των βάσεων, ποιο διάλυμα βάσης χρειάζεται περισσότερο οξύ για να εξουδετερωθεί;

Γ, ίδια

51. Ο βαθμός ιοντισμού οξέος ΗΑ είναι ίσος με 2%., ενώ ο βαθμός ιοντισμού οξέος ΗΒ είναι ίσος με 4%. Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο, το ΗΑ ή το ΗΒ;

* **52.** Σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,1 M ο βαθμός ιοντισμού του οξικού οξέος είναι 1%. Η συγκέντρωση $[H_3O^+]$ σε υδατικό διάλυμα HCOOH 1 M είναι 10^{-2} M. Ποιο από τα δύο οξέα είναι πιο ισχυρό;

Το HCOOH

53. Έχουμε 5 L διαλύματος NaCl 0,1 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

pH = 7

54. Ποιο είναι το pH διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,1 M; Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

pH = 5

55. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 1,36 g HCOONa . Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνονται $K_{a\ HCOOH} = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

pH = 8,5

* **56.** Σε 10 L διαλύματος CH_3COONa 1 M με pH=10 προσθέτουμε 90 L H_2O . Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει;

pH=9,5

57. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I) με το pH των διαλυμάτων που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II). Το ΗΑ είναι ασθενές οξύ.

I	II
HCl	13
HA	3
NaA	1
NaOH	9

β. Να βρείτε την K_a του ΗΑ, αν $K_w = 10^{-14}$.

β. $K_a = 10^{-5}$

γ. Επίδραση κοινού ιόντος

58. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.

α. Κατά την προσθήκη NaF σε διάλυμα HF 0,1 M, χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος και η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση του ασθενούς οξέος HF παραμένει ……, ο βαθμός ιοντισμού του HF …… λόγω προσθήκης …….. ιόντος και η K_a του HF …… …… .

β. Αν σε διάλυμα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl προσθέσουμε άλας αυτού, π.χ. NaCl, τότε ο βαθμός ιοντισμού του HCl …… …….. .

59. Να βρείτε το βαθμό ιοντισμού του CH_3COOH στα ακόλουθα δύο διαλύματα και να συγκρίνετε τα αποτελέσματα.
α. CH_3COOH 0,1 M
β. CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M
Δίνεται $K_{a\,CH_3COOH} = 10^{-5}$.

α. 1%, β. 0,01%

60. Να αντιστοιχίσετε τους βαθμούς ιοντισμού των οξέων που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη με τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη.

I	II
HCl 0,1 M	10^{-2}
HA 0,1 M	1
HCl 0,1 M και NaCl 0,1 M	1
HA 0,1 M και NaA 0,1 M	10^{-4}

61. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 και ποιο το pH του διαλύματος που περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M;
Δίνονται $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

α=10^{-4}, pH=9

62. Σε 400 mL διαλύματος CH_3COOH 6 % w/v προσθέτουμε 0,82 g CH_3COONa και παίρνουμε 400 mL διαλύματος (Α). Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα Α; Δίνεται $K_{a\,CH_3COOH} = 10^{-5}$.

α=$4 \cdot 10^{-4}$

* **63.** Σε 4 L διαλύματος NH_3 0,1 M όπου ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι 1% προσθέτουμε 6 L διαλύματος NH_4Cl 0,05 M και παίρνουμε 10 L διαλύματος (Δ). Ποια είναι η τιμή της K_b της NH_3 και ποια η $[OH^-]$ στο διάλυμα (Δ). Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

$[OH^-]=1,33 \cdot 10^{-5}$

* **64.** α. Η ασπιρίνη είναι ένα ασθενές οργανικό μονοπρωτικό οξύ, έστω Α, το οποίο ονομάζεται ακετυλοσαλικυλικό οξύ και έχει $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της ασπιρίνης σε διάλυμα 0,3 M.
β. Σε οργανισμό του οποίου το γαστρικό οξύ έχει pH = 1, χορηγούμε ασπιρίνη με αποτέλεσμα η ασπιρίνη να έχει στο γαστρικό υγρό συγκέντρωση 0,3 M. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της ασπιρίνης στο γαστρικό υγρό και να συγκριθεί με τον αντίστοιχο του πρώτου διαλύματος.

α. $3,16 \cdot 10^{-2}$, β. $3 \cdot 10^{-3}$

65. Το HCl ως γνωστόν θεωρείται ότι ιοντίζεται πλήρως (α=1), το H_2SO_4 είναι διπρωτικό οξύ και ιοντίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ιοντίζεται πλήρως (α_1 = 1) και στο δεύτερο έχει $K_{a\,2} = 1,3\ 10^{-2}$.
Να συγκρίνετε το pH διαλύματος HCl 0,1 M και διαλύματος H_2SO_4 0,1 M.

66. Αναμειγνύουμε 200 mL διαλύματος HCl 0,1 M με 300 mL διαλύματος KOH 0,28% w/v. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

pH=2

67. Πόσα γραμμάρια HCl πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH με pH = 13 για να μεταβληθεί το pH κατά μια μονάδα;(Θεωρούμε ότι το τελικό διάλυμα έχει όγκο 2 L).

6,57 g

68. Πόσα mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH που έχει pH = 12 για να πάρουμε διάλυμα που να έχει pH = 3;

222,22 mL

* **69.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε ένα διάλυμα HCl που έχει pH=2 με ένα διάλυμα KOH που έχει pH = 13, ώστε να πάρουμε διάλυμα με pH=11;

9:1

70. Σε 100 mL διαλύματος HCl 0,1 M (A) προσθέτουμε 200 mL διαλύματος NH_3 0,1 M (B) και παίρνουμε 300 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH των διαλυμάτων A, B, Γ; Δίνονται $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

1, 11, 9

71. Από ένα διάλυμα CH_3COOH 0,5 M θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα (A) 0,1 M σε CH_3COOH που να έχει όγκο 100 mL.
α. Πόσα mL από το αρχικό διάλυμα θα χρησιμοποιήσουμε;
β. Προσθέτουμε στα 100 mL του (A) 50 mL διαλύματος CH_3COONa 0,2 M και παίρνουμε διάλυμα (B). Ποιο το pH του (B);
γ. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του (A) για να πάρουμε διάλυμα (Γ) με pH = 5;
Δίνεται: $K_a = 10^{-5}$.

α. 20 mL, β. pH=5 γ. 50 mL

****72.** Δίνεται διάλυμα NH_3 0,1 M (A).
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος (A);
β. Σε 110 mL του διαλύματος (A) πόσα mol HCl πρέπει να προσθέσουμε για να μεταβληθεί το pH κατά μία μονάδα;
Δίνονται: $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

α. 11 β. 0,001 mol

73. Ποιο από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε αραιό διάλυμα H_2SO_4; ($\alpha_1=1$, $K_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$)
α. H_2SO_4 β. HSO_4^- γ. SO_4^{2-} δ. H_3O^+

****74.** Να βρείτε την $[H_3O^+]$ σε διάλυμα που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,05 M με $K_{a\,HA} = 4 \cdot 10^{-5}$ και HB 0,1 M με $K_{a\,HB} = 10^{-5}$.

$1{,}73 \cdot 10^{-3}$

****75.** Δίνεται διάλυμα Δ που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,1 M και HB 0,1 M. Το pH του Δ είναι ίσο με 1.
α. Ποια είναι η $K_{a\,HB}$, αν $K_{a\,HA} = 0{,}2$ και $K_w = 10^{-14}$.
β. Ποιο από τα δύο οξέα HA και HB είναι ισχυρότερο;

α. K_a=0,05, β. Το HA

δ. Ρυθμιστικά διαλύματα

76. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Ένα διάλυμα που περιέχει ένα ασθενές οξύ ΗΑ 0,1 Μ και άλας που δίνει κοινό ιόν με το οξύ 0,2 Μ είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
β. Το διάλυμα που περιέχει NaF και KF είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
γ. Το διάλυμα που περιέχει NH_3 0,1 Μ και NH_4Cl 0,2 Μ είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
δ. Το διάλυμα που περιέχει NH_4Cl 0,1 Μ και NaCl 0,2 Μ είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

77. Ποια από τα παρακάτω διαλύματα είναι ρυθμιστικά;
α. HCN 0,1 Μ - NaCN 0,2 Μ
β. NH_3 0,1 Μ - NH_4Cl 0,3 Μ
γ. NH_4Cl 0,1 Μ - HCl 0,2 Μ
δ. H_2S 0,1 Μ - NaHS 0,1 Μ
ε. CH_3COONa 0,2 Μ NaOH 0,1 Μ

78. Δίνονται η $K_{a\,HF} = 10^{-4}$, $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (Ι) με το pH τους, που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (ΙΙ).

Ι	ΙΙ
NH_3 0,1 Μ και NH_4Cl 0,1 Μ	1
HF 1 Μ και NaF 0,1 Μ	3
HCl 0,1 Μ και NaCl 0,1 Μ	10
NH_3 1 Μ και NH_4Cl 0,1 Μ	9

79. Σε 0,2 L διαλύματος CH_3COOH 0,1 Μ προσθέτουμε 3,28 g CH_3COONa χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος που σχηματίστηκε; ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$)

pH=5

80. Σε 2 L διαλύματος NH_3 0,5 Μ προσθέτουμε 8 L διαλύματος NH_4Cl 0,125 Μ και παίρνουμε 10 L ρυθμιστικού διαλύματος. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος; ($K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$)

pH=9

* **81.** Δίνεται ρυθμιστικό διάλυμα Α που περιέχει CH_3COOH 0,1 Μ και CH_3COONa 0,1 Μ, και έχει pH=5.
α. Ποια είναι η τιμή της K_a του CH_3COOH;
β. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 18 L H_2O και παίρνουμε διάλυμα Β. Ποιο είναι το pH του Β;
γ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 0,003 mol NaOH και παίρνουμε διάλυμα Γ. Ποιο είναι το pH του Γ;
δ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 8 L διαλύματος HCl 0,001 Μ και παίρνουμε 10 L διαλύματος Δ. Ποιο είναι το pH του Δ;

$K_a = 10^{-5}$, pH = 5, pH = 5,005, pH = 4,97

* **82.** Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NH_4Cl 0,1 Μ που έχει pH = 5, για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH = 9;

0,1 mol

* **83.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα $HClO_2$ 0,9 M με διάλυμα $NaClO_2$ 0,3 M για να πάρουμε διάλυμα με pH=7;
Δίνονται $K_a=10^{-6}$ και $K_w = 10^{-14}$.

1:30

* **84.** Μια ιδιότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει ασθενές οξύ HA και το άλας του NaA είναι μια από τις παρακάτω:
α. Το pH του παραμένει αμετάβλητο με προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας OH^-.
β. Το pH του είναι μικρότερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
γ. Το pH του είναι μεγαλύτερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
δ. Το pH του παραμένει αμετάβλητο με προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας H^+.

* **85.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα CH_3COOH 0,1 M και διάλυμα NaOH 0,2 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5; Δίνεται: $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

4:1

* **86.** Σε 400 mL ρυθμιστικού διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M που έχει pH = 9, προσθέτουμε 400 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Ποιο είναι το pH του νέου διαλύματος; Πώς εξηγείτε αυτή τη μεταβολή του pH; Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

pH=11

ε. Δείκτες - Ογκομέτρηση

* **87.** Το ασθενές οξύ HA χρησιμοποιείται ως δείκτης και έχει $K_a = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$. Όταν σε υδατικό διάλυμα το πηλίκο [HA] / [A-] είναι μεγαλύτερο του 10, το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο, ενώ όταν [HA] / [A-] είναι μικρότερο του 0,1, το χρώμα του διαλύματος γίνεται μπλε.
α. Σε ποια τιμή του pH το χρώμα του διαλύματος γίνεται κόκκινο;
β. Σε ποσότητα διαλύματος NH_3 0,1 M προσθέτουμε μια σταγόνα από το δείκτη. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα;
Δίνεται $K_b = 10^{-5}$.

α. pH<4, β. μπλε

88. Η φαινολοφθαλεΐνη είναι δείκτης, που όταν προστεθεί σε διάλυμα με pH μεγαλύτερο του 10 παίρνει κόκκινο χρώμα, ενώ παραμένει άχρωμο, αν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο του 8. Ένα από τα παρακάτω διαλύματα:
α. διάλυμα HCl 0,01 M,
β. διάλυμα NaOH 0,01 M,
γ. διάλυμα CH_3COOH 0,01 M,
δ. διάλυμα CH_3COONa 0,01 M
πήρε χρώμα κόκκινο, όταν προστέθηκε σ' αυτό μια σταγόνα φαινολοφθαλεΐνης. Ποιο ήταν το διάλυμα αυτό;

*** 89.** Για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M απαιτούνται 25 mL διαλύματος NaOH. Το τελικό σημείο αυτής της εξουδετέρωσης πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, που είχαμε προσθέσει στην αρχή στο διάλυμα του οξέος.

α. Ποια είναι η Molarity του διαλύματος του NaOH;

β. Ποια είναι η τιμή του pH του διαλύματος στο τελικό σημείο;

γ. Ποιον από τους δύο δείκτες θα χρησιμοποιούσατε για την ογκομέτρηση αυτή: ηλιανθίνη με περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη pH:3 - 4,4 ή φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή αλλαγής pH:8,3 - 10,1;

Δίνεται: $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

α. 0,2 M, β. pH=8,95, γ. φαινολοφθαλεΐνη

*** 90.** Ποιον από τους παρακάτω δείκτες θα διαλέγατε για την ταυτοποίηση του σημείου εξουδετέρωσης CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) με NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$); Στη παρένθεση δίνονται οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα..

α. ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5)

β. ερυθρό του αιθυλίου (pH: 4,5 - 6,5)

γ. κυανούν της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6)

δ. ερυθρό της κρεζόλης (pH: 7,2 - 8,8)

στ. Γινόμενο διαλυτότητας

91. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Η διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη είναι η συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος.

β. Η $K_{s\ AgCl} > K_{s\ Ag_2CO_3}$, άρα η διαλυτότητα του AgCl θα είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα του Ag_2CO_3.

γ. Η συγκέντρωση ακόρεστου διαλύματος μιας ουσίας είναι μικρότερη από τη διαλυτότητα της ουσίας.

δ. Δύο ουσίες που έχουν ίσες τιμές K_s, θα έχουν και ίσες διαλυτότητες.

92. Να αντιστοιχίσετε στις τιμές διαλυτότητας ορισμένων ουσιών που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I), τις τιμές των K_s των ουσιών που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
AgCl: 10^{-5} M	$4 \cdot 10^{-12}$
$Mg(OH)_2$: 10^{-4} M	10^{-10}
$Fe(OH)_2$: 10^{-5} M	$2,7 \cdot 10^{-31}$
$Al(OH)_3$: 10^{-8} M	$4 \cdot 10^{-15}$

93. Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος $BaSO_4$ περιέχονται 0,00256 g διαλυμένου $BaSO_4$. Να υπολογίσετε το γινόμενο διαλυτότητας του $BaSO_4$. Δίνεται $M_{r\ BaSO_4} = 233$.

$K_s = 1,21 \cdot 10^{-10}$

94. Πόσα γραμμάρια CaF_2 μπορούμε να διαλύσουμε σε 100 L H_2O; Για το CaF_2: Δίνονται $K_{s\,CaF_2} = 4 \cdot 10^{-12}$ και $M_{r\,CaF_2} = 78$

0,78 g

* **95.** Η διαλυτότητα άλατος του τύπου B^+A^- σε διάλυμα Na^+A^- 0,1 M είναι 10^{-8} M. Να βρεθεί η K_s του BA.

$K_s = 10^{-9}$

96. Ποιο άλας από τα δύο έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό: ο AgCl με $K_{s\,AgCl} = 10^{-10}$ ή ο Ag_2CrO_4 με $K_{s\,Ag_2CrO_4} = 4\ 10^{-12}$

Ag_2CrO_4

97. Το pH κορεσμένου διαλύματος $Mn(OH)_2$ είναι 10. Να υπολογιστεί η τιμή K_s του $Mn(OH)_2$. Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

$5 \cdot 10^{-13}$

98. Σε πόσο νερό πρέπει να προσθέσουμε 0,39 g CaF_2, ώστε να διαλυθεί ολόκληρη η ποσότητα του άλατος και να προκύψει κορεσμένο διάλυμα; Δίνονται: $K_{s\,CaF_2} = 4\ 10^{-12}$ και $M_{r\,CaF_2} = 78$.

50 L

99. Στους 60 °C η διαλυτότητα στο νερό ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη A_2B είναι τριπλάσια από τη διαλυτότητά αυτού στους 15 °C. Ποια είναι η σχέση που συνδέει το γινόμενο διαλυτότητας του ηλεκτρολύτη στους 60 °C με το γινόμενο διαλυτότητάς του στους 15 °C;

$K_s' = 27 K_{sp}$

* **100.** Πόσα λίτρα διαλύματος $MgCl_2$ 0,1 M χρειάζονται για να διαλύσουν ποσότητα AgCl ίδια με αυτή που διαλύεται σε 1 L καθαρού νερού; Δίνεται $K_{s\,AgCl} = 10^{-10}$.

20000 L

* **101.** Σε διάλυμα $MgCl_2$ 0,01 M προσθέτουμε καθαρό NaOH. Αν $K_{s\,MgCl_2} = 9\ 10^{-12}$ να υπολογίσετε:

α. τη μέγιστη επιτρεπτή $[OH^-]$, ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$.

β. την ελάχιστη απαιτούμενη $[OH^-]$, ώστε να σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$.

$3 \cdot 10^{-5}$ M

* **102.** Σε 1 L διαλύματος NaF 1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος $MgCl_2$ c M. Ποια είναι η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του c, ώστε να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$; Δίνονται: $K_{a\,HF} = 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$ και $K_{s\,Mg(OH)_2} = 9\ 10^{-12}$.

0,36 M

* **103.** Αναμειγνύονται 200 mL διαλύματος $Ca(NO_3)_2$ 10^{-3} M με 300 mL διαλύματος NaF x M. Ποια μπορεί να είναι η μεγίστη επιτρεπτή τιμή του x, ώστε κατά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2; Δίνεται $K_{s\,CaF_2} = 10^{-12}$.

$2{,}63 \cdot 10^{-4}$

* **104.** Σε 400 mL διαλύματος $BaCl_2$ 10^{-5} M μπορούμε να προσθέσουμε έως 100 mL διαλύματος K_2SO_4 10^{-4} M χωρίς να σχηματίζεται ίζημα $BaSO_4$. Ποια είναι η τιμή του K_s του $BaSO_4$;

$1{,}6 \cdot 10^{-10}$

* **105.** 200 mL διαλύματος $Ba(NO_2)_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ M αναμιγνύονται με 200 mL διαλύματος K_2SO_4 $2 \cdot 10^{-6}$ M. Πόσα mol ιζήματος $BaSO_4$ θα σχηματιστούν κατά την ανάμειξη; Δίνεται: $K_{s\,BaSO_4} = 10^{-9}$.

$3{,}6 \cdot 10^{-7}$

106. Αναμειγνύονται 20 mL διαλύματος άλατος MCl 0,1 M (το ιόν M^+ δεν αντιδρά με το νερό) με 10 mL διαλύματος NaOH 0,1 M, οπότε καταβυθίζεται MOH, ενώ το διάλυμα έχει pH = 8. Να βρείτε την τιμή K_s του MOH.

3,3 10^{-8}

107. α. Σε 3 L διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 0,06 M, οπότε καταβυθίζονται το 50% των Pb^{2+} ως $PbCl_2$. Ποια είναι η τιμή της K_s του $PbCl_2$;

β. Σε 3 L διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 10^{-3} M. Θα σχηματιστεί ίζημα $PbCl_2$;

α. 10^{-6}, β. όχι

ζ. Γενικά Προβλήματα

108. Σε ένα υδατικό διάλυμα βρέθηκε ότι $[OH^-] = 10^6 [H_3O^+]$. Να εξηγήστε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.

α. Το διάλυμα είναι όξινο.

β. Το διάλυμα μπορεί να είναι NaOH 10^{-4} M.

γ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει μόνο NH_4Cl.

δ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει ισομοριακές ποσότητες ασθενούς οξέος HA και άλατος NaA.

109. Δίνονται πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M. Στην πρώτη στήλη (I) αναγράφονται οι διαλυμένες ουσίες και στη δεύτερη στήλη (II) το pH των διαλυμάτων. Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

α. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ουσία της πρώτης στήλης το pH του διαλύματός της που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

β. Να υπολογίσετε την τιμή της K_a του ασθενούς οξέος HA.

I	II
HCl	5
NaA	1
NaCl	11
NH_3	7
NH_4Cl	10

γ. Σε 1 L διαλύματος NaA 0,1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος $MgCl_2$ 10^{-2} M και παίρνουμε 2 L διαλύματος (B). Να ελέγξετε αν σχηματίζεται ίζημα $Mg(OH)_2$. Δίνεται $K_{s\ Mg(OH)_2} = 10^{-11}$.

β. $K_a=10^{-7}$, γ. ναι

110. Έχουμε υδατικό διάλυμα οξέος HA 1 M με α = 1‰.

α. Ποια είναι η σταθερά ιοντισμού K_a του HA;

β. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

γ. Σε 4 L του διαλύματος προσθέτουμε 0,4 mol NaA. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HA;

δ. Σε 2 L του αρχικού διαλύματος ΗΑ 1 Μ προσθέτουμε 2 L υδατικού διαλύματος NaOH 0,5 Μ. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει ;

α. $K_a = 10^{-6}$, β. pH = 3, γ. pH =5, α =2 · 10^{-5} δ. pH = 6

* **111.** Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 1 Μ.

α. διάλυμα HCOOH

β. διάλυμα HCl

γ. διάλυμα NaOH

δ. διάλυμα HCOONa

ε. διάλυμα NaCl

Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

δοχείο	1	2	3	4	5
pH	14	2	0	7	9

Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα που περιέχονται στα δοχεία 1 και 2 για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH=4;

1-Γ, 2-Α, 3-Β, 4-Ε, 5-Δ
1:2

* **112.** Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_3 0,1 Μ Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$

Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις μπορεί να είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.:

α. Προσθέτουμε ποσότητα HCl και προκύπτει διάλυμα με pH = 12.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα με νερό και προκύπτει διάλυμα με pH = 10.

γ. Προσθέτουμε ποσότητα NH_4Cl και προκύπτει διάλυμα στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι μικρότερος από αυτόν που είχε η NH_3 στο αρχικό διάλυμα.

δ. Διάλυμα ασθενούς βάσης ΒΟΗ 1 Μ έχει α =1 %. Απ' αυτό συμπεραίνουμε ότι η ΒΟΗ και η NH_3 έχουν την ίδια ισχύ ως βάσεις.

* **113.** Έχουμε υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης ΒΟΗ 0,01 Μ στους 25 °C. Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.

α. Το pH του διαλύματος είναι 12.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με 13.

γ. Προσθέτουμε ποσότητα άλατος BCl και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι μικρότερο από το pH του αρχικού διαλύματος.

δ. Εξουδετερώνουμε πλήρως το διάλυμα με HCl, οπότε προκύπτει τελικά διάλυμα με pH = 7.

** **114.** Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L ρυθμιστικού διαλύματος ΗΑ 1 Μ και NaA 1 Μ, ώστε να πάρουμε 2 L νέου ρυθμιστικού διαλύματος, του οποίου το pH έχει μεταβληθεί κατά μισή μονάδα σε σχέση με το αρχικό διάλυμα;

Δίνεται $K_w=10^{-14}$.
(Υπόδειξη: να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις)

*** 115.** Ρυθμιστικό υδατικό διάλυμα περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M και δίνεται. $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.
Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες.
α. Το διάλυμα έχει pH = 5
β. Προσθέτουμε μικρή ποσότητα NaOH και το pH του νέου διαλύματος γίνεται περίπου 5.
γ. Προσθέτουμε ποσότητα HCl και το pH του νέου διαλύματος είναι ίσο με 5,5.
δ. Αραιώνουμε 4 L του αρχικού διαλύματος με νερό και παίρνουμε 40 L διαλύματος του οποίου το pH του είναι ίσο με 6.

*** 116.** Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 0,1 M.
Α: Διάλυμα KNO_3
Β: Διάλυμα KOH
Γ: Διάλυμα HNO_3
Δ: Διάλυμα NH_3
Ε: Διάλυμα NH_4Cl
α. Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:.

δοχείο	1	2	3	4	5
pH	1	7	13	11	5

β. 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 4 αναμιγνύονται με 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 5. Ποια είναι η τιμή του pH στο τελικό διάλυμα;

*** 117.** Διαλύουμε 4,2 g NaF σε νερό και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Α). Δίνονται: $K_{a\ HF} = 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$.
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος (Α);
β. Σε 20 mL του (Α) προσθέτουμε 10 mL διαλύματος HCl 1 M (Β) και παίρνουμε 30 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH του Β και ποιο είναι το pH του Γ;
γ. Σε 50 mL του (Α) προσθέτουμε 50 mL διαλύματος χλωριούχου άλατος δισθενούς μετάλλου MCl_2 0,1 M και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Ε) κορεσμένου σε $M(OH)_2$ χωρίς να σχηματίζεται ίζημα $M(OH)_2$. Ποια είναι η τιμή K_s του $M(OH)_2$;

*** 118.** Το pH ενός διαλύματος άλατος RCOONa 0,1 M είναι πιο μεγάλο από το pH ενός άλλου διαλύματος άλατος R΄COONa 0,1 M. Ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;
α. Και τα δύο διαλύματα έχουν pH < 7.
β. Το pH των δύο διαλυμάτων δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

α. 50 mL(γ), 50 mL(δ)
β. ρυθμιστικό
γ. *V* mL Δ (γ) +

α. όχι, β. 0,01 mol

$K_a=5/7\cdot10^{-5}$

α. ΗΓ, β.$\alpha_{HΓ}=1$, γ.10^{-3} M, 10^{-2} M, $1,6\cdot10^{-2}$ M, 10^{-3} M, δ. $K_{HA}=10^{-4}/9$.

γ. Η K_b του $RCOO^-$ είναι μικρότερη της K_b' του $R'COO^-$.
δ. Το οξύ R΄COOH είναι πιο ισχυρό από το RCOOH.

*** 119.** Διαθέτουμε τα ακόλουθα πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M: (Α) NaCl, (Β) NaOH, (Γ) HCOOH, (Δ) HCOONa, (Ε) HCl.
α. Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα ΣΤ όγκου 100 mL με pH = 4, χρησιμοποιώντας τα διαλύματα Γ και Δ. Πόσα mL από το Γ και πόσα από το Δ χρειάζονται;
β. Ποιες είναι οι ιδιότητες του διαλύματος ΣΤ;
γ. Χωρίς υπολογισμούς να υποδείξετε δύο άλλους τρόπους με τους οποίους θα μπορούσαμε να παρασκευάσουμε ένα τέτοιο διάλυμα χρησιμοποιώντας τα διαλύματα που διαθέτουμε.
Δίνεται $K_{a\ HCOOH} = 10^{-4}$.

α. 50 mL(Γ), 50 mL(Δ)
β. ρυθμιστικό

****120.** Σε 500 mL ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει NH_3 0,08 M και NH_4Cl 0,1 M προσθέτουμε 0,05 mol $MgCl_2$ και διατηρείται ο όγκος 500 mL. Θα σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$;
Πόσα mol NH_3 πρέπει να προσθέσουμε στα 500 mL του προηγούμενου διαλύματος, ώστε να αρχίσει ο σχηματισμός ιζήματος $Mg(OH)_2$;
Δίνονται: $K_{s\ Mg(OH)_2} = 10^{-11}$, $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$

****121.** Ένας φοιτητής «ογκομετρεί» λίγα mL ενός αγνώστου μονοπρωτικού οξέος HA με διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης. Όταν προσθέτει 5 mL διαλύματος NaOH προκύπτει διάλυμα με pH = 5. Μετά την προσθήκη άλλων 7 mL διαλύματος NaOH καταλήγει στο «ισοδύναμο σημείο» (δηλαδή στο σχηματισμό ουδετέρου άλατος, όπου δεν περισσεύει οξύ ή βάση). Ποια είναι η τιμή της K_a του HA; (Να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις).

α. όχι, β. 0,01 mol

****122.** Διαθέτουμε τρία διαλύματα $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$ τριών μονοβασικών οξέων HA, HB και HΓ.
α. Μετράμε το pH των τριών διαλυμάτων, καθώς και τον όγκο ενός διαλύματος NaOH, ο οποίος απαιτείται για την εξουδετέρωση 10 mL από το καθένα διάλυμα. Οι μετρήσεις αυτές δίνονται στις δύο πρώτες σειρές του παρακάτω πίνακα. Με βάση αυτές ακριβώς τις μετρήσεις, να βρείτε ποιο από τα τρία οξέα είναι το ισχυρότερο, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

$K_a = 5/7 \cdot 10^{-5}$

	$Δ_1$	$Δ_2$	$Δ_3$
pH αρχικού διαλύματος	4	3	3
V_{NaOH} που χρειάστηκε	1 mL	16 mL	1 mL
pH αραιωμένου διαλύματος	5	4	5

β. Αραιώνουμε τα αρχικά διαλύματα των οξέων με προσθήκη νερού, ώστε ο όγκος του να εκατονταπλασιαστεί. Το pH των αραιωμένων διαλυμάτων φαίνεται στην τρίτη σειρά του πίνακα. Να δείξετε ότι ένα από τα παραπάνω οξέα είναι ισχυρό.

γ. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του ισχυρού οξέος, του διαλύματος NaOH και των διαλυμάτων των άλλων δύο οξέων (πριν την αραίωση).

δ. Να υπολογίσετε την K_a ενός από τα δύο ασθενή οξέα.

α. ΗΓ, β. $\alpha_{HΓ}=1$, γ. 10^{-3} M, 10^{-2} M, $1{,}6\cdot10^{-2}$ M, 10^{-3} M, δ. $K_{HA}=10^{-4}/9$.

123. 0,3 g μαγνησίου διαλύονται σε 500 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος 0,05 M που έχει pH = 3. (Θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος παραμένει αμετάβλητος).

α. Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου που εκλύεται σε STP.

β. Παίρνουμε 100 mL από το διάλυμα που προκύπτει (μετά την προσθήκη του μαγνησίου) και το αραιώνουμε με H_2O μέχρις όγκου 250 mL. Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος.

γ. Να υπολογίσετε τον αριθμό mol $MgCl_2$ που μπορούμε να προσθέσουμε στα 250 mL του αραιωμένου διαλύματος του ερωτήματος (β), ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου.

Δίνεται $K_{s\ Mg(OH)_2} = 10^{-11}$

α. 0,28 L, β. pH = 8,5
γ. $3\cdot10^{-2}$ mol

124. Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος σε AgCl και Ag_2CrO_4 έχουμε τις συγκεντρώσεις ισορροπίας: $[Ag^+]=10^{-4}$ M, $[Cl^-]=10^{-6}$ M, $[CrO_4^{2-}]=8\cdot10^{-4}$ M.

α. Να υπολογίσετε τις τιμές των K_s του AgCl και του Ag_2CrO_4.

β. Προσθέτουμε σιγά-σιγά μικρή ποσότητα Ag^+, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος, οπότε καταβυθίζονται $8\cdot10^{-7}$ mol AgCl. Πόσα mol Ag_2CrO_4 καταβυθίζονται;

α. 10^{-10} και $8\cdot10^{-12}$
β. $7{,}68\cdot10^{-4}$ mol

125. Διάλυμα περιέχει $[Cl^-] = 10^{-2}$ M και $[Br^-] = 10^{-3}$ M. Προσθέτουμε στο διάλυμα σιγά-σιγά $AgNO_3$, το οποίο θεωρούμε ότι δεν αλλάζει τον όγκο του διαλύματος.

α. Ποιο ίζημα θα αρχίσει να σχηματίζεται πρώτο, αν $K_{s\ AgCl} = 10^{-10}$ και $K_{s\ AgBr} = 10^{-13}$;

β. Ποια θα είναι η $[Br^-]$ όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl;

γ. Πόσα mol Br^- ανά λίτρο διαλύματος έχουν καταβυθιστεί όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl;

α. ο AgBr
β. 10^{-5} M
γ. $99\cdot10^{-5}$ M

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

18. α. Σ, β. Λ, γ. Λ, δ. Σ, ε. Σ
21. γ
22. β
23. δ
27. γ
30. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ
33. α
38. γ
39. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ
44. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Σ
48. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ
51. δεν μπορούμε να ξέρουμε
73. δ
76. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ
77. α, β, δ
84. γ
88. β
90. γ
91. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ
108. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ
112. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ
113. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ
115. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ
118. δ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΟΞΕΑ- ΒΑΣΕΙΣ- ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1-18. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

19. α. H_2SO_4 (οξύ), HSO_4^- (βάση)
β. H_2O (οξύ), OH^- (βάση)
γ. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (οξύ), $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ (βάση)
δ. NH_4^+ (οξύ), NH_3 (βάση)

20. α. Υπολογίζεται εύκολα, pH = 2.
β. $c = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1\ \text{mol}}{10\ \text{L}} = 10^{-2}$ M, άρα $[H_3O^+] = 10^{-2}$ και pH = 2.
γ. HNO_3 0,1 M υπολογίζεται εύκολα, pH = 1.
δ. $c = \frac{0{,}001\ \text{mol}}{0{,}1\ \text{L}} = 10^{-2}\ \text{M} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2} \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$
ε. NaOH 10^{-3} M υπολογίζεται εύκολα, pH = 11.

21. Το διάλυμα είναι όξινο και έχει pH = 2. Αραιώνεται με νερό και γίνεται λιγότερο όξινο. Η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 2,5.

22. Το διάλυμα είναι βασικό και έχει pH = 13. Αραιώνεται με νερό και γίνεται λιγότερο βασικό. Η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 12,2.

23. Το διάλυμα είναι όξινο και εύκολα υπολογίζουμε ότι έχει pH = 3. Προσθέτουμε καθαρό HNO_3 χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος και το διάλυμα γίνεται πιο όξινο. Η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 2,3.

24. pH = 12 → $[H^+] = 10^{-12}$ → $[OH^-] = 10^{-2}$ και επειδή το NaOH διίσταται πλήρως, υπολογίζεται εύκολα ότι $c_{NaOH} = 10^{-2}$ M.

25. Το διάλυμα είναι πολύ αραιό, οπότε πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν μας και τον ιοντισμό του νερού.

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

10^{-7} M $\quad 10^{-7}$ M $\quad 10^{-7}$ M

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

x M $\quad$ x M $\quad$ x M

Στο διάλυμα έχουμε $[H_3O^+] = (10^{-7} + x)$ M και $[OH^-] = x$ M.

$K_w = 10^{-14} \rightarrow x\,(10^{-7} + x) = 10^{-14}$ ή $x = 0{,}6 \cdot 10^{-7}$ και $[H_3O^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ M.

26. Είναι εύκολη η αντιστοίχηση.

27. Το διάλυμα είναι βασικό και δεν μπορεί να έχει pH = 6. Αν είχε pH = 14 το διάλυμα θα ήταν 1 M και αν είχε pH = 8 το διάλυμα θα ήταν 10^{-6} M. Το διάλυμα είναι πιο αραιό, άρα λιγότερο βασικό, οπότε το pH = 7,02.

28. Βρίσκουμε τη συγκέντρωση του τελικού διαλύματος:

$c_{NaOH} = \dfrac{\frac{0{,}08}{40}\text{ mol}}{0{,}2\text{ L διαλύματος}} = 10^{-2}$ M οπότε εύκολα υπολογίζουμε ότι pH = 12.

29. Το αρχικό διάλυμα έχει pH = 1, οπότε η συγκέντρωσή του είναι 0,1 M και περιέχει 0,2 mol HNO_3. Με την αραίωση στο τελικό διάλυμα η συγκέντρωση θα είναι $\dfrac{0{,}2\text{ mol}}{200\text{ L}} = 10^{-3}$ M οπότε υπολογίζουμε εύκολα το pH = 3.

30. α. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] = [A^-]$.
β. Σωστό, γιατί $[H_3O^+] = 1 = 10^0$.
γ. Σωστό.
δ. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] = [A^-] = 1$.

31. Αν η $[H_3O^+]$ = x M και η $[OH^-]$ = y M, έχουμε:
$xy = 10^{-14}$ και x = 100y. Λύνοντας το σύστημα έχουμε:
$x = 10^{-6}$, $y = 10^{-8}$ και pH = 6.

32. α. Έχουμε x L διαλύματος HCl 1 M και y L διαλύματος HCl 3 M. Τα συνολικά mol HCl (x + 3y) είναι διαλυμένα σε (x + y) L οπότε έχουμε $\frac{x+3y}{x+y} = 2 \Rightarrow x = y$

β. Διάλυμα HCl με pH = 1 είναι 0,1 M, διάλυμα HCl με pH = 3 είναι 0,001 M και διάλυμα HCl με pH = 2 είναι 0,01 M. Εφαρμόζοντας την ίδια λύση με την α:

$$\frac{0{,}1x + 0{,}001y}{x+y} = 0{,}01 \quad \text{ή} \quad y = 10x$$

33. Η $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ M > 10^{-5} M. Διάλυμα 10^{-5} M έχει pH = 9. Το διάλυμα είναι πιο βασικό, άρα pH > 9 και η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 9,7.

34. Έχουμε 50 mL διαλύματος 0,63 % w/v. Βρίσκουμε τη Molarity: $\frac{0{,}63}{63} \cdot \frac{1000}{100} M = 0{,}1\ M$, οπότε pH = 1.

Προσθέτουμε x mL νερού, το διάλυμα αραιώνεται, γίνεται λιγότερο όξινο, το pH του τελικού διαλύματος θα είναι 3 και η molarity του 10^{-3} M.

Επειδή $n_{\alpha\rho\chi}(HNO_3) = n_{\tau\varepsilon\lambda}(HNO_3) \rightarrow \frac{50 \cdot 0{,}1}{1000} = \frac{(50+x)10^{-3}}{1000}$

$\Rightarrow x = 4950$

35. Στα 500 mL είναι διαλυμένα $\frac{x}{22{,}4}$ mol HCl

10 mL ω ή $\omega = \frac{x}{1120}$ mol

Η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος είναι:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{x}{1120}\,\text{mol}}{0{,}1\,\text{L}} = \frac{x}{112}\,\text{M}.$$

Επειδή το διάλυμα έχει pH = 1 $\rightarrow \frac{x}{112} = 0{,}1 \Rightarrow x = 11{,}2$

36. $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$

$\frac{40\,\text{g}}{0{,}12\,\text{g}} = \frac{1\,\text{mol}}{x}$ ή $x = 0{,}003\,\text{mol}$

Το $Ca(OH)_2$ διίσταται πλήρως.

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

$5 \cdot 10^{-3}$ M δίνουν 10^{-2} M

δηλαδή $[OH^-] = 10^{-2}$ M οπότε pOH = 2 και pH = 12.

37. Το HCl 10^{-2} M ως ισχυρό οξύ έχει pH = 2

Το NaOH 10^{-2} M διίσταται πλήρως, pH = 12

Στο HA 0,1 M ($\alpha = 0{,}01$) $\rightarrow [H^+] = 10^{-3} \rightarrow$ pH = 3

NH_3 0,1 M ($\alpha = 0{,}01$) $\rightarrow [OH^-] = 10^{-3} \rightarrow$ pH = 11

38. Το διάλυμα είναι όξινο. Αν το οξύ ήταν ισχυρό το pH θα ήταν 2. Επειδή είναι ασθενές θα είναι λιγότερο όξινο. Επομένως η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 4.

39. α. Λάθος, γιατί με την αραίωση αυξάνει ο βαθμός ιοντισμού.

β. Σωστό, γιατί ελαττώνεται η $[[H_3O^+]$

γ. Λάθος, γιατί η $[H_3O^+] > [OH^-]$

δ. Σωστό, γιατί αυτή μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία.

40. α. Αν θεωρήσουμε ότι ιοντίζονται x mol A / L διαλύματος, έχουμε:

$K_a = \frac{x^2}{1-x} = x^2 = 10^{-6} \rightarrow x = 10^{-3}$ και pH = 3. Υπολογίζουμε το βαθμό ιοντισμού $\alpha_1 = 10^{-3}$.

β. Ο όγκος του διαλύματος εκατονταπλασιάζεται οπότε η συγκέντρωσή του υπολογίζεται εύκολα ότι γίνεται 100 φορές μικρότερη, δηλαδή 0,01 M. Εύκολα υπολογίζουμε το νέο pH.

$K_a = \frac{y^2}{0{,}01 - y} = \frac{y^2}{0{,}01} = 10^{-6} \Rightarrow y^2 = 10^{-8} \Rightarrow y = 10^{-4}$ και pH = 4. Ο νέος βαθμός ιοντισμού $\alpha_2 = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2}$.

γ. $\frac{a_1}{a_2} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = \frac{1}{10}$

41. Θεωρούμε c M την συγκέντρωση του διαλύματος της NH_3 και επειδή pH = 11 → pOH = 3 και $[OH^-] = 10^{-3}$ M. Από τον ιοντισμό της NH_3 έχουμε:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

c M			
10^{-3} M		10^{-3} M	10^{-3} M
$(c - 10^{-3})$M		10^{-3} M	10^{-3} M

$K_b = 10^{-5} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{c - 10^{-3}} = \frac{10^{-6}}{c} \Rightarrow c = 0{,}1$

Ο βαθμός ιοντισμού $\alpha = \frac{10^{-3}}{0{,}1} = 10^{-2}$

Από τη molarity 0,1 M έχουμε 0,1·17 g/L διαλύματος ή 0,17 g/100 ml διαλύματος, δηλαδή 0,17% w/v.

42. Συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

43. Από τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος HA: $K_a = \frac{Ca^2}{1-a} = Ca^2 = 1 \cdot 10^{-4} = 10^{-4}$.

44. α. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] < 0{,}1$
β. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] = [A^-]$
γ. Σωστό
δ. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] < 10^{-1}$ → pH > 1
ε. Σωστό.

45. Έστω ότι προσθέτουμε x L νερού σε 3 L του διαλύματος οξέος ΗΑ 0,1 Μ.
Αρχικό διάλυμα: 0,1 Μ, $K_a = 10^{-6}$ Μ → pH = 3
Τελικό διάλυμα: pH = 4, $K_a = 10^{-6}$ Μ → $c_2 = 0{,}01$ Μ
$n_{HA(\alpha\rho\chi)} = n_{HA(\tau\varepsilon\lambda)} \rightarrow 3 \cdot 0{,}1 = (3 + x) \cdot 0{,}01 \rightarrow x = 297$.

46. Αρχικό διάλυμα ΒΟΗ: 1 Μ, $K_b = 10^{-6} \rightarrow a_1 = 10^{-3}$ και 0,025 mol διαλυμένης βάσης.

Τελικό διάλυμα ΒΟΗ: $\frac{0{,}025}{0{,}1}\,\text{M} = 0{,}25\,\text{M}, K_b = 10^{-5} \Rightarrow a_2{}^2 = \frac{10^{-6}}{0{,}25}$

ή $\alpha_2 = \frac{10^{-3}}{0{,}5} = 2 \cdot 10^{-3}$ και $\frac{a_1}{a_2} = \frac{1}{2}$

47. Στα 10 mL δ/τος HCl 0,05 Μ περιέχονται $\frac{10 \cdot 0{,}05}{1000}$ mol H_3O^+ επειδή το HCl είναι ισχυρό οξύ. Στο διάλυμα του CH_3COOH 0,1 Μ με $K_a = 10^{-5}$ υπολογίζουμε εύκολα ότι $[H_3O^+] = 10^{-3}$. Αν λοιπόν έχουμε x mL από το διάλυμα του CH_3COOH θα έχουμε

και $\frac{x \cdot 10^{-3}}{1000}$ mol $H_3O^+ = \frac{10 \cdot 0{,}05}{1000}$ mol H_3O^+ ή x = 500 mL.

48. α. Λάθος, γιατί τα δύο οξέα έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις και πρέπει να βρούμε τις τιμές των K_a για να συγκρίνουμε τα δύο οξέα. Βρίσκουμε $K_{a(HA)} = 10^{-6}$ και $K_{a(HB)} = 25 \cdot 10^{-6}$ οπότε το οξύ ΗΒ είναι ισχυρότερο από το οξύ ΗΑ.
β. Σωστό, γιατί η K_a σε σταθερή θερμοκρασία είναι το μέγεθος που δείχνει την ισχύ ενός οξέος.
γ. Λάθος, γιατί στα ισχυρά οξέα ο βαθμός ιοντισμού παραμένει σταθερός, $\alpha = 1$.
δ. Σωστό, γιατί ελαττώνεται η συγκέντρωση και αυξάνεται ο βαθμός ιοντισμού.

49. Διάλυμα HCOOH με $K_a = 10^{-4}$ για να έχει pH = 2 υπολογίζεται εύκολα ότι πρέπει να είναι 1 Μ, δηλαδή 46 g στα 1000 mL ή 9,2 g στα 200 mL. Επειδή θέλουμε το pH του διαλύματος να εί-

ναι μεγαλύτερο, πρέπει να προσθέσουμε λιγότερα από 9,2 g. Δηλαδή 9,2 g είναι οριακά η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα.

50. α. Το διάλυμα της ΓΟΗ που έχει την ίδια συγκέντρωση με την ΒΟΗ έχει μεγαλύτερο pH, δηλαδή είναι πιο βασικό άρα και η ΓΟΗ ισχυρότερη βάση από τη ΒΟΗ.
β. Τα δύο διαλύματα θα περιέχουν ίσες ποσότητες από τις δύο βάσεις, άρα θα απαιτούν ίσες ποσότητες οξέος για να εξουδετερωθούν.

51. Δεν μπορούν να συγκριθούν, γιατί δε γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των οξέων.

52. Υπολογίζουμε εύκολα ότι η K_a του CH_3COOH είναι ίση με 10^{-5} και η K_a του HCOOH είναι ίση με 10^{-4}. Άρα το HCOOH είναι ισχυρότερο από το CH_3COOH γιατί έχει μεγαλύτερο K_a.

53. Το NaCl είναι άλας που προέρχεται από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση. Η παρουσία του δεν επηρεάζει το pH ενός διαλύματος, άρα το διάλυμά του έχει pH = 7.

54. $K_{NH_4^+} = \dfrac{K_w}{K_{NH_3}} = \dfrac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$

Το NH_4Cl διίσταται πλήρως.

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Το NH_4^+ είναι ασθενές οξύ, ενώ το Cl^- είναι πολύ ασθενής βάση και δεν αντιδρά πρακτικά με το H_2O.

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

0,1 M		
x M	x M	x M
(0,1-x) M	x M	x M

$K_{NH_4^+} = \dfrac{x}{0,1-x} = \dfrac{x^2}{0,1} = 10^{-9} \Rightarrow x = 10^{-5}$ και pH = 5

55. Βρίσκουμε τη Molarity του διαλύματος του HCOONa ίση με

$$\frac{\frac{1,36}{68}\,\text{mol}}{0,2\,\text{L}} = 0,1\,\text{M}.$$

Το HCOONa διίσταται πλήρως:

$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Τα $HCOO^-$ είναι ασθενής βάση ενώ τα Na^+ δε δέχονται ή δίνουν πρωτόνια στο H_2O.

$HCOO^-$ + H_2O	$\rightleftharpoons$	HCOOH	+ OH^-
0,1 M			
x M		x M	x M
(0,1-x) M		x M	x M

$$K_w = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} = \frac{x^2}{0,1-x} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 10^{-5,5} = [OH^-] \text{ και } pH = 8,5$$

56. Σύμφωνα με τα προηγούμενα παραδείγματα. Αρχικό διάλυμα CH_3COONa 1 M, pH = 10, $K_{CH3COO-} = 10^{-8}$. Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 100 L (10 φορές μεγαλύτερος) και η συγκέντρωση προφανώς 10 φορές μικρότερη δηλαδή 0,1 M, $K_{CH3COO-} = 10^{-8}$, οπότε υπολογίζουμε εύκολα $[OH^-] = 10^{-4,5}$ και pH = 9,5.

57. β. Από την αντιστοίχιση, η οποία γίνεται εύκολα, βρέθηκε ότι το ασθενές οξύ 0,1 M έχει pH = 3, οπότε υπολογίζουμε εύκολα $K_a = 10^{-5}$.

58. Τα κενά συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

59. α. Υπολογίζουμε το α: $\alpha^2 = \frac{K_a}{c} = \frac{10^{-5}}{0,1} \Rightarrow a = 10^{-2}$

Έχουμε επίδραση κοινού ιόντος και από τη σχέση $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[\text{οξύ}]}{[\text{βάση}]}$

Υπολογίζουμε $[H_3O^+] = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 10^{-5}$ οπότε $\alpha = \frac{10^{-5}}{0,1} = 10^{-4}$.

Παρατηρούμε ότι η παρουσία κοινού ιόντος, δηλαδή του CH_3COO^- προκαλεί ελάττωση του βαθμού ιοντισμού του CH_3COOH.

60. Το HCl ιοντίζεται πλήρως $\alpha = 1$, είτε είναι μόνο του σε διάλυμα, είτε είναι διαλυμένο μαζί με NaCl. Το HA προφανώς είναι ασθενές οξύ και έχει μεγαλύτερο βαθμό ιοντισμού $10^{-2} > 10^{-4}$ όταν είναι μόνο του σε διάλυμα παρά αν υπάρχει και κοινό ιόν δηλαδή A^- που προκύπτει από το NaA.

61. Από τη σχέση $[OH^-] = K_b \cdot \frac{[\text{βάση}]}{[\text{οξύ}]}$

Υπολογίζουμε $[OH^-] = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 10^{-5}$ M οπότε $\alpha = \frac{10^{-5}}{0,1} = 10^{-4}$

και pH = 9.

62. Υπολογίζουμε τη Molarity του τελικού διαλύματος:

$$c_{CH_3COOH} = \frac{\frac{6}{60}\text{ mol}}{0,1\text{ L}} = 1\text{ M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{\frac{0,82}{82}\text{ mol}}{0,4\text{ L}} = \frac{0,1}{4}\text{ M}$$

και $[H_3O^+] = 10^{-5} \frac{1}{\frac{0,1}{4}}\text{ M} = 4 \cdot 10^{-4}$ M και $\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1} = 4 \cdot 10^{-4}$

63. Υπολογίζουμε την $K_{b\text{-}NH3}$: έχουμε διάλυμα 0,1 M με $\alpha = 1\% \rightarrow$

$\rightarrow K_b = \frac{0,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \cdot 10^{-2}}{0,1 - 0,1 \cdot 10^{-2}} = 10^{-5}$

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 10 L και περιέχει 4·0,1 mol NH_3 και 6·0,05 mol NH_4Cl. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις και

βρίσκουμε ότι έχουμε διάλυμα NH_3 0,04 M και NH_4Cl 0,03 M. Από τη σχέση:

$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ προκύπτει $[OH^-] = 10^{-5} \cdot \frac{0,04}{0,03}$ M = $1,33 \cdot 10^{-5}$ M.

64. α. Για την ασπιρίνη δίνεται $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$ και διάλυμα 0,3 M.

Υπολογίζουμε το α: $\alpha^2 = \frac{K_a}{c} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3} = 10^{-3} \Rightarrow a = 3,16 \cdot 10^{-2}$.

β. Το γαστρικό οξύ είναι ήδη όξινο και έχει pH = 1 προσθέτουμε την ασπιρίνη που ιοντίζεται, οπότε έχουμε:

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ (M)

0,3 0,1

x x x

0,3-x 0,1+x x

Στην ισορροπία έχουμε [HA] = (0,3 – x) M = 0,3 M.

$[A^-]$ = x M και $[H_3O^+]$ = (0,1 + x) M = 0,1 M.

$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 3 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1 \cdot x}{0,3} \Rightarrow x = 9 \cdot 10^{-4}$ και

$\alpha = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{0,3} = 3 \cdot 10^{-3} < 3,16 \cdot 10^{-2}$.

65. Το διάλυμα του HCl 0,1 M έχει προφανώς pH = 1. Το H_2SO_4 είναι διπρωτικό οξύ και έχουμε:

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$

0,1 M

x M x M x M

Στην ισορροπία: $[H_3O^+]$ = 0,1 + x > 0,1 και pH < 1.

66. Υπολογίζουμε τις ποσότητες του HCl και του KOH.

α. $\frac{200 \cdot 0,1}{1000}$ mol HCl = 0,02 mol HCl

β. $\frac{300 \cdot 0,28}{100 \cdot 56}$ mol KOH = 0,015 mol KOH

Γράφουμε την αντίδραση που θα είναι πρακτικά μονόδρομη και υπολογίζουμε τι παράγεται και τι περισσεύει.

$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$$

αρχ.: 0,02 mol 0,015 mol

αντ.: 0,015 mol 0,015 mol 0,015 mol

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL και περιέχει 0,015 mol KCl (δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος) και (0,02 – 0,015) mol HCl = 0,005 mol HCl. Βρίσκουμε:

$c_{HCl} = \frac{0,005}{0,5}$ M = 0,01 M και εύκολα υπολογίζουμε το pH = 2.

67. Έστω ότι προσθέτουμε x mol HCl στα 2 L διαλύματος NaOH που έχει pH = 13 και επομένως c_{NaOH} = 0,1 M. Τα 2 L περιέχουν 0,2 mol NaOH. Επειδή προσθέτουμε HCl το διάλυμα θα γίνει λιγότερο βασικό, οπότε το pH θα γίνει ίσο με 12 και θα περισσέψει NaOH με $c_{NaOH} = 10^{-2}$ M. Γράφουμε την αντίδραση (μονόδρομη) και υπολογίζουμε την ποσότητα της βάσης που περισσεύει και από την οποία εξαρτάται η τιμή του pH.

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

0,2 mol x mol

x mol x mol x mol

Περισσεύουν (0,2 – x) mol NaOH και έχουμε:

$c_{NaOH} = \frac{n}{V} = \frac{0,2 - x}{2} = 10^{-2}$ ή x = 0,18

Δηλαδή πρέπει να προσθέσουμε 0,18·36,5 g = 6,57 g HCl.

68. Έστω ότι προσθέτουμε x mL διαλύματος HNO_3.

α. $n_{HNO_3} = \frac{x \cdot 0,63}{100 \cdot 63}$ mol $= 10^{-4}$ x mol

β. Το διάλυμα έχει pH = 12, οπότε c_{NaOH} = 0,01 M και n_{NaOH} = 2·0,01 mol = 0,02 mol.

γ. Το τελικό διάλυμα έχει pH = 3 άρα περισσεύει HNO_3 με $c_{HNO3} = 10^{-3}$ M στο τελικό διάλυμα.

Υπολογίζουμε το HNO_3 που περισσεύει και τη Molarity του τελικού διαλύματος:

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

0,02 mol 10^{-4}x mol

0,02 mol 0,02 mol

$$\frac{10^{-4}x - 0{,}02}{\frac{x}{1000} + 2} = 10^{-3}$$, λύνουμε και βρίσκουμε: x = 222,22.

69. Έστω x L διαλύματος HCl και y L διαλύματος KOH.
x L Δ. HCl pH = 2 → 0,01 M περιέχουν 0,01 x mol HCl
y L Δ. KOH pH = 13 → 0,1 M περιέχουν 0,1 y mol KOH.
(x+y) L Τ.Δ. με pH = 11 → KOH 0,001 M περιέχουν $(x+y)\cdot 10^{-3}$ mol KOH.
Από την αντίδραση υπολογίζεται εύκολα ότι αντιδρούν 0,01 x mol KOH και περισσεύουν (0,1y–0,01x) mol KOH σε (x+y) L διαλύματος. Άρα $(x+y)\cdot 10^{-3} = 0{,}1y - 0{,}01x$ ή $\frac{x}{y} = 9$.

70. Διάλυμα HCl 0,1 M → pH = 1. Είναι διαλυμένα 0,1·0,1 mol HCl = 0,01 mol HCl. Διάλυμα NH_3 0,1 M, $K_b = 10^{-5}$ → pH = 11. Είναι διαλυμένα 0,2·0,1 mol NH_3 = 0,02 mol NH_3. Γράφουμε την αντίδραση (μονόδρομη), υπολογίζουμε τι παράγεται και τι περισσεύει, βρίσκουμε τη molarity του τελικού διαλύματος και υπολογίζουμε το pH του διαλύματος.

NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
0,02 mol		0,01 mol		
0,01 mol		0,01 mol		0,01 mol

Στο τελικό διάλυμα:

$$c_{NH_4Cl} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}3\,\text{L}} = \frac{1}{30}\,\text{M}$$

$$c_{NH_3} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}3\,\text{L}} = \frac{1}{30}\,\text{M}$$

και από τη σχέση $[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-5}\frac{\frac{1}{30}}{\frac{1}{30}} = 10^{-5}$ → pH = 9.

71. α. Έστω x mL διαλύματος CH_3COOH 0,5 M. Για να παρασκευάσουμε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M πρέπει

$$\frac{0{,}5x}{1000} = \frac{0{,}1 \cdot 100}{1000} \rightarrow$$

x = 20.

β. 100 mL διαλύματος 0,1 M περιέχουν 0,01 mol CH_3COOH
50 mL διαλύματος 0,2 M περιέχουν 0,01 mol CH_3COONa

Στο διάλυμα Β έχουμε:

$$c_{CH_3COOH} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}15\,\text{L}} = \frac{1}{15}\,\text{M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}15\,\text{L}} = \frac{1}{15}\,\text{M}$$

και $[H_3O^+] = K_a \cdot \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 10^{-5}\dfrac{\frac{1}{15}}{\frac{1}{15}} = 10^{-5}$ και pH = 5.

γ. Έστω ότι προσθέτουμε x mL διαλύματος NaOH 0,1 M που περιέχουν $\frac{0{,}1x}{1000}$ mol NaOH σε 100 mL του Α που περιέχει 0,01 mol CH_3COOH και παίρνουμε διάλυμα με pH = 5.
Για να έχει το τελικό διάλυμα pH = 5 πρέπει να περισσεύει οξύ, γιατί αν δεν περισσεύει οξύ ή βάση θα είχαμε pH > 7. Γράφουμε την αντίδραση:

NaOH	+	CH_3COOH	→	CH_3COONa	+	H_2O
$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		0,01 mol				
$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		

Στο τελικό διάλυμα:

$$c_{CH_3COONa} = \frac{\frac{0{,}1x}{1000}}{\frac{100+x}{1000}}\,\text{M} = \frac{0{,}1x}{100+x}\,\text{M} \text{ και}$$

$$CH_3COOH: \frac{0{,}01-\frac{0{,}1x}{1000}}{\frac{100+x}{1000}} M = \frac{10-0{,}1x}{100+x} M$$

Οπότε, εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[\text{οξύ}]}{[\text{βάση}]} \text{ ή } 10^{-5} = 10^{-5} \frac{\frac{0{,}1x}{100+x}}{\frac{10-0{,}1x}{100+x}}$$ και υπολογίζουμε

x = 50.

72. α. Σε διάλυμα NH_3 0,1 M, $K_b = 10^{-5}$ υπολογίζουμε εύκολα το pH = 11. Το διάλυμα περιέχει 0,11·0,1 mol = 0,011 mol NH_3.
β. Έστω ότι προσθέτουμε x mol HCl. Το διάλυμα γίνεται λιγότερο βασικό και έχει pH = 10 και περισσεύει βάση.
Γράφουμε την αντίδραση:

NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
0,011 mol		x mol		
x mol		x mol		x mol

Το τελικό διάλυμα περιέχει $\frac{x}{0{,}11}$ M NH_4Cl και $\frac{0{,}011-x}{0{,}11}$ M NH_3.

Χρησιμοποιούμε τη σχέση $[OH^-] = K_b \cdot \frac{[\text{βάση}]}{[\text{οξύ}]} \rightarrow$

$$10^{-4} = 10^{-5} \frac{\frac{0{,}011-x}{0{,}11}}{\frac{x}{0{,}11}}$$ και υπολογίζουμε εύκολα ότι x = 0,001.

73. Το H_3O^+ γιατί το H_2SO_4 είναι διπρωτικό και τα H_3O^+ προέρχονται από τους δύο ιοντισμούς.

74. Γράφουμε τους ιοντισμούς των δύο οξέων.

$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+ A^-	$HB + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+ B^-
0,05 M			0,1 M		
x M	x M	x M	y M	y M	y M

$$K_{a(HA)} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x+y)x}{0,05-x} = 4\cdot 10^{-5} \Rightarrow (x+y)x = 4\cdot 10^{-5}\cdot 0,05 \ (1)$$

$$K_{a(HB)} = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]} = \frac{(x+y)y}{0,1-y} = 10^{-5} \Rightarrow (x+y)y = 0,1\cdot 10^{-5} \ (2)$$

Προσθέτουμε κατά μέλη τις (1) και (2):
$(x + y)^2 = 0,2\cdot 10^{-5} + 0,1\cdot 10^{-5} = 3\cdot 10^{-6} \rightarrow (x + y) = 1,73\cdot 10^{-3} = [H_3O^+]$

75. α. Γράφουμε τους ιοντισμούς των δύο οξέων:

$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$	$HB + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ B^-$
0,1 M			0,1 M		
x M	x M	x M	y M	y M	y M
(0,1 – x) M	x M	x M	(0,1 – y) M	y M	y M

pH = 1 → x + y = 0,1 (1)

$$\left.\begin{aligned} K_{a(HA)} &= 0,2 = \frac{(x+y)x}{0,1-x} = \frac{0,1\cdot x}{0,1-x} \ (2) \\ K_{a(HB)} &= \frac{(x+y)y}{0,1-y} = \frac{0,1y}{0,1-y} \ (3) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{aligned} x &= \frac{0,2}{3} \\ y &= \frac{0,1}{3} \end{aligned}$$

και υπολογίζουμε την $K_{a(HB)} = \dfrac{0,1\cdot\frac{0,1}{3}}{0,1\cdot\frac{0,1}{3}} = 0,05$

β. Επειδή $K_{a(HA)} > K_{a(HB)}$ το οξύ HA είναι ισχυρότερο από το HB.

76. α. Σωστό, από τον ορισμό του ρυθμιστικού διαλύματος.
β. Λάθος, γιατί περιέχει ουσιαστικά μόνο τη βάση F^-
γ. Σωστό, γιατί περιέχει τη βάση NH_3 και το συζυγές οξύ της NH_4^+
δ. Λάθος, γιατί περιέχει ουσιαστικά μόνο το οξύ NH_4^+.

77. α. Ναι
β. Ναι
γ. Όχι, γιατί περιέχει δύο οξέα, NH_4^+ και HCl

δ. Ναι, γιατί περιέχει το οξύ H_2S και τη συζυγή του βάση HS^-
ε. Όχι, γιατί περιέχει δύο βάσεις CH_3COO^- και OH^-.

78. NH_3 0,1 M – NH_4Cl 0,1 M → pH = 9
HF 1 M – NaF 0,1 M → pH = 3
NH_3 1 M – NH_4Cl 0,1 M → pH = 10
(αυτά είναι ρυθμιστικά διαλύματα των οποίων το pH υπολογίζεται εύκολα)
HCl 0,1 M – NaCl 0,1 M → pH = 1, γιατί το NaCl δεν επηρεάζει το pH HCl 0,1 M που είναι ίσο με 1.

79. Στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 0,2 L έχουμε:

$$c_{CH_3COOH} = 0{,}1\,\text{M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{n}{V} = \frac{\frac{3{,}28}{82}\,\text{mol}}{0{,}2\,\text{L}} = 0{,}2\,\text{M}$$

και $[H_3O^+] = K_a \cdot \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 2 \cdot 10^{-5}\,\dfrac{0{,}1}{0{,}2} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 5$

80. Στο τελικό διάλυμα:

$$\left.\begin{aligned} c_{NH_3} &= \frac{n}{V} = \frac{2 \cdot 0{,}5\,\text{mol}}{(2+8)\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M} \\ c_{NH_4Cl} &= \frac{n'}{V} = \frac{8 \cdot 0{,}125\,\text{mol}}{(2+8)\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M} \end{aligned}\right\} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 9$$

81. α. Από την σχέση:

$[H_3O^+] = K_a \cdot \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ έχουμε $K_a = 10^{-5}\,\dfrac{0{,}1}{0{,}1} = 10^{-5}$

Στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 20 L

$$c_{CH_3COOH} = \frac{c_{\alpha\rho\chi}}{10} = 0{,}01\,\text{M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{c_{\alpha\rho\chi}}{10} = 0{,}01\,\text{M}$$

Εύκολα υπολογίζουμε: $[H_3O^+] = 10^{-5}\frac{0,01}{0,01} = 10^{-5} \rightarrow pH = 5$

γ. Προσθέτουμε 0,003 mol NaOH και γίνεται η αντίδραση:

CH_3COOH	+ NaOH	$\rightarrow CH_3COONa$	+ H_2O
0,2 mol	0,003 mol	0,2 mol	
0,003 mol	0,003 mol	0,003 mol	
0,197 mol	-	0,203 mol	

$$[H_3O^+] = 10^{-5}\frac{\frac{0,197}{2}}{\frac{0,203}{2}} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 5,005$$

δ. Προσθέτουμε 8·0,001 mol HCl και γίνεται η αντίδραση:

CH_3COONa	+ HCl	$\rightarrow CH_3COOH$	+ NaCl
0,2 mol	0,008 mol	0,2 mol	
0,008 mol	0,008 mol	0,008 mol	
0,192 mol	-	0,208 mol	

$$[H_3O^+] = 10^{-5}\frac{\frac{0,208}{10}}{\frac{0,192}{10}} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 4,97$$

82. Έστω ότι προσθέτουμε x mol NaOH σε 2 L διαλύματος NH_4Cl 0,1 M που έχει pH = 5 ή $[H_3O^+] = 10^{-5}$

α. Υπολογίζουμε την $K_{b\text{-}NH3}$:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 M 0,1 M

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

NH_4^+	H_2O	NH_3	H_3O^+
0,1 M			
10^{-5} M		10^{-5} M	10^{-5} M
$(0,1-10^{-5})$M		10^{-5} M	10^{-5} M

$$K_{b(NH_4^+)} = \frac{10^{-5}10^{-5}}{0,1-10^{-5}} = 10^{-9} \text{ και } K_{b(NH_3)} = \frac{K_w}{K_{b(NH_4^+)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$$

β. Γίνεται η αντίδραση:

NH_4Cl	+ NaOH	$\rightarrow$ NaCl	+ NH_3	+ H_2O
0,2 mol	x mol			
x mol	x mol		x mol	
(0,2 – x) mol	-		x mol	

Αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH γιατί το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και πρέπει να περιέχει NH_4Cl και NH_3. Επειδή το τελικό διάλυμα έχει pH = 9.

$$[OH^-] = 10^{-5} = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-5} \frac{x}{0,2 - x}$$

Εύκολα υπολογίζουμε x =0,1.

83. x L διάλυμα $HClO_2$ 0,9 M περιέχουν 0,9x mol $HClO_2$
y L διάλυμα $NaClO_2$ 0,3 M περιέχουν 0,3y mol $NaClO_2$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HClO_2]}{[ClO_2^-]} \Rightarrow 10^{-7} = 10^{-6} \frac{\frac{0,9x}{x+y}}{\frac{0,3y}{x+y}} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{1}{30}$$

84. α., δ. Λάθος, γιατί όχι οποιασδήποτε
β. Λάθος, γιατί η $[H_3O^+]$ του ρυθμιστικού διαλύματος είναι μικρότερη από την $[H_3O^+]$ του διαλύματος ΗΑ.
γ. Σωστό.

85. x L διαλύματος CH_3COOH 0,1 M → 0,1x mol CH_3COOH
y L διαλύματος NaOH 0,2 M → 0,2y mol NaOH
Επειδή το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό, αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH και περισσεύει CH_3COOH.

CH_3COOH	+ NaOH	→ CH_3COONa + H_2O
0,1x mol	0,2y mol	0,2 mol
0,2y mol	0,2y mol	0,2y mol
(0,1x–0,2y)mol	-	0,2y mol

$$[H_3O^+] = 10^{-5} = 10^{-5} \frac{\frac{0,1x - 0,2y}{x+y}}{\frac{0,2y}{x+y}} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{4}{1}$$

86. Υπολογίζουμε την $K_{b(NH_3)}$

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ ή } 10^{-5} = K_b \frac{0,1}{0,1} \rightarrow K_b = 10^{-5}$$

Γίνεται η αντίδραση:

NH_4Cl	+	$NaOH$	$\rightarrow$	$NaCl$	+	NH_3	+	H_2O
0,4·0,1 mol		0,4·0,1 mol				0,4·0,1 mol		
0,04 mol		0,04 mol				0,04 mol		
–		–				0,08 mol		

Στο τελικό διάλυμα:

$$c_{NH_3} = \frac{n}{V} = \frac{0,08}{0,8}\,M = 0,1\,M \quad K_{b(NH_3)} = 10^{-5} \Rightarrow pH = 11$$

Το pH άλλαξε πολύ, γιατί η ποσότητα του NaOH αντέδρασε με ολόκληρη την ποσότητα του NH_4Cl.

87. Κατά την προσθήκη των λίγων σταγόνων του δείκτη HA στο διάλυμα αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

και ισχύει ο τύπος: $K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ (1)

Για να είναι το χρώμα κόκκινο πρέπει: $\dfrac{[HA]}{[A^-]} > 10$

Από τον τύπο 1 έχουμε: $\dfrac{[HA]}{[A^-]} = \dfrac{[H_3O^+]}{[K_a]} > 10$

ή $[H_3O^+] > K_a \cdot 10$ ή $[H_3O^+] > 10 \cdot 10^{-5}$

ή $[H_3O^+] > 10^{-4}$ άρα pH <4

β. Για να γίνει μπλε πρέπει:

$\dfrac{[HA]}{[A^-]} < \dfrac{1}{10}$ ή $\dfrac{[H_3O^+]}{[K_a]} < \dfrac{1}{10}$ ή $[H_3O^+] < 10^{-4}$

Στο διάλυμα NH_3 0,1 M $K_b = 10^{-5} \rightarrow [OH^-] = 10^{-3} \rightarrow [H_3O^+] =$
$= 10^{-11} < 10^{-6}$, άρα θα χρωματιστεί μπλε.

88. Διάλυμα HCl 0,01 M $\rightarrow$ pH = 2

Διάλυμα NaOH 0,01 M $\rightarrow$ pH = 12

Διάλυμα CH_3COOH 0,01 M $\rightarrow$ 7 > pH > 2

Διάλυμα CH_3COONa 0,01 M → 12 > pH > 7
Το μόνο διάλυμα που έχει οπωσδήποτε pH μεγαλύτερο του 10 είναι το β.

89. α. Καταναλώνονται 25 mL Δ. NaOH x M
Επομένως: $\frac{50 \cdot 0{,}1}{1000} = \frac{25 \cdot x}{1000} \Rightarrow x = 0{,}2$
Το τελικό διάλυμα περιέχει 0,005 mol CH_3COONa σε 75 mL διαλύματος και: $c_{CH_3COONa} = \frac{0{,}0050}{0{,}0750} M = \frac{0{,}2}{3} M$
β.Στο τελικό διάλυμα:
$[OH^-] = \sqrt{K_{CH_3COO^-} \cdot c} = \sqrt{10^{-9} \cdot \frac{0{,}2}{3}} = 10^{-5} \cdot 0{,}8$
και $[H_3O^+] = 10^{-9} \cdot 1{,}2$ και pH = 8,95.
γ. Χρησιμοποιούμε φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή αλλαγής pH: 8,3-10,1.

90. γ. Στο σημείο εξουδετέρωσης επειδή $K_{CH_3COOH} = K_{NH_3}$ το pH του διαλύματος θα είναι 7, οπότε ο κατάλληλος δείκτης είναι το κυανούν της βρωμοθυμόλης.

91. α. Σωστό, από τον ορισμό της διαλυτότητας.
β. Λάθος, γιατί από το K_s θα βρούμε τις διαλυτότητες και μπορεί να μην ισχύει η πρόταση.
γ. Σωστό, από τον ορισμό της διαλυτότητας.
δ. Λάθος, βλέπε το β.

92. AgCl: 10^{-5} M → 10^{-10}
$Mg(OH)_2$: 10^{-4} M → $4 \cdot 10^{-12}$
$Fe(OH)_2$: 10^{-5} M → $4 \cdot 10^{-15}$
$Al(OH)_3$: 10^{-8} M → $2{,}7 \cdot 10^{-31}$

93. Η διαλυτότητα του $BaSO_4$ είναι $\frac{0{,}00256}{233} mol \cdot L^{-1} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$.
Το K_s είναι $(1{,}1 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}21 \cdot 10^{-10}$

94. Από την τιμή του K_s υπολογίζουμε τη διαλυτότητα του CaF_2:

$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$

x M 2x M

$K_s = 4\cdot10^{-12} \rightarrow x\cdot(2x)^2 = 4\cdot10^{-12} \rightarrow x = 10^{-4}$

Διαλύονται 10^{-4} mol σε 1 L H_2O ή $10^{-4}\cdot100\cdot78$ g = 0,78 g σε 100 L H_2O.

95. Το NaA είναι ευδιάλυτο και διίσταται πλήρως:

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Το BA είναι δυσδιάλυτο και διίσταται:

$BA(s) \rightleftharpoons B^+ + A^-$

10^{-8} M 10^{-8} M 10^{-8} M

$K_s = 10^{-8}(10^{-1} + 10^{-8}) = 10^{-9}$

96. Από την K_s του AgCl υπολογίζουμε εύκολα ότι η διαλυτότητά του στο νερό είναι 10^{-5} M. Από την K_s του Ag_2CrO_4 υπολογίζουμε τη διαλυτότητά του: $4y^3 = 4\cdot10^{-12} \rightarrow y = 10^{-4}$ άρα μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό έχει ο Ag_2CrO_4.

97. pH = 10, άρα pOH = 4 και $[OH^-] = 10^{-4}$.

Το $Mn(OH)_2$ διίσταται πλήρως:

$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^-$

x M x M 2xM

$2x = 10^{-4}$ και $K_s = x\cdot(2x)^2 = \frac{10^{-4}}{2}(10^{-4})^2 = 5\cdot10^{-13}$

98. Από την K_s του CaF_2 υπολογίζουμε εύκολα ότι η διαλυτότητά του είναι ίση με 10^{-4} M.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Σε 1 L διαλύονται} & 10^{-4}\text{mol} \\ \text{x L} & \frac{0,39}{78}\text{mol} \end{array}\right\} \; x = 50$$

99. Στους 15 °C η διαλυτότητα του A_2B είναι x M και η K_s υπολογίζεται ίση με $4x^3$.

Στους 60 °C η διαλυτότητα του A_2B είναι 3x M και η K_s' υπολογίζεται ότι είναι ίση με $4(3x)^3 = 108x^3$

$108x^3 = 27 \cdot 4x^3$, άρα $K_s' = 27K_s$

100. Υπολογίζουμε τη διαλυτότητα του AgCl:
α. Στο νερό: $x^2 = 10^{-10}$ ή $x = 10^{-5}$
και τη διαλυτότητα του AgCl σε διάλυμα:

$MgCl_2$ 0,1 M: $(0,2 + y)y = 10^{-10}$ ή $y = \frac{10^{-10}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-10}$

Σε 1 L Δ. $MgCl_2$ διαλύονται $5 \cdot 10^{-10}$ mol AgCl
ω L 10^{-5} mol
και κάνοντας τις πράξεις: ω = 20000 L.

101. Για να μην καταβυθίζεται ίζημα πρέπει: $[Mg^{2+}][OH^-]^2 \leq K_s$
οπότε: $10^{-2} \cdot [OH^-]^2 \leq 9 \cdot 10^{-12}$
και $[OH^-]^2 \leq 9 \cdot 10^{-10}$ ή $[OH^-]^2 \leq 3 \cdot 10^{-5}$
Δηλαδή η μέγιστη δυνατή $[OH^-]$ για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ είναι $3 \cdot 10^{-5}$ M.
Ομοίως, για να σχηματίζεται ίζημα $[OH^-] > 3 \cdot 10^{-5}$ οπότε οριακά η ελάχιστη δυνατή $[OH^-]$ για να σχηματιστεί ίζημα είναι $3 \cdot 10^{-5}$.

102. Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, οι συγκεντρώσεις υποδιπλασιάζονται και έχουμε:

$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

$\frac{c}{2}$M $\frac{c}{2}$M c M

$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$

0,5 M 0,5 M 0,5 M

$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$

0,5 M
x M x M x M
(0,5–x) M x M x M

$K_{a(HF)} = 10^{-4} \rightarrow K_{F^-} = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-10}$

$\frac{x^2}{0,5 - x} = 10^{-10} \Rightarrow x^2 = 0,5 \cdot 10^{-10}$ ή $[OH^-]^2 = 5 \cdot 10^{-11}$

Για να μην καταβυθίζεται ίζημα πρέπει: $[Mg^{2+}][OH^-]^2 \leq 9\cdot10^{-12}$ ή

$$\frac{c}{2}5\cdot10^{-11} \leq 9\cdot10^{-12} \text{ ή } c \leq 0{,}36 \text{ M}$$

Δηλαδή, η μέγιστη δυνατή τιμή του c για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ είναι 0,36 M.

103. Μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, το τελικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL και $c_{Ca(NO_3)_2} = \frac{0{,}2\cdot10^{-3}}{0{,}5}\text{ M} = 4\cdot10^{-4}\text{ M}$.

$$c_{NaF} = \frac{0{,}3x}{0{,}5}\text{ M} = 0{,}6x\text{ M}$$

Το $Ca(NO_3)_2$ και το NaF διίστανται πλήρως, οπότε $[Ca^{2+}] = 4\cdot10^{-4}$ M και $[F^-] = 0{,}6x$ M.

Για να μη σχηματίζεται ίζημα, πρέπει: $[Ca^{2+}][F^-]^2 \leq K_s$ ή $4\cdot10^{-4}\cdot(0{,}6x)^2 \leq 10^{-11}$ ή $x \leq 2{,}63\cdot10^{-4}$.

Η μέγιστη δυνατή τιμή του x για να μη σχηματίζεται ίζημα CaF_2 είναι $2{,}63\cdot10^{-4}$.

104. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL και:

$$c_{BaCl_2} = \frac{0{,}4\cdot10^{-5}}{0{,}5}\text{ M} = 8\cdot10^{-6}\text{ M}.$$

$$c_{K_2SO_4} = \frac{0{,}1\cdot10^{-4}}{0{,}5}\text{ M} = 2\cdot10^{-5}\text{ M}$$

Στο διάλυμα αυτό έχουμε: $[Ba^{2+}] = 8\cdot10^{-6}$ M και $[SO_4^{2-}] = 2\cdot10^{-5}$ M.

Για να μη σχηματίζεται ίζημα η μέγιστη δυνατή τιμή για το $Q_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ είναι ίση με K_s, οπότε $K_s = 8\cdot10^6\cdot2\cdot10^{-5} =$
$= 16\cdot10^{-11} = 1{,}6\cdot10^{-10}$.

105. Κατά τη στιγμή της ανάμιξης οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 400 mL είναι:

$$c_{Ba(NO_3)_2} = \frac{0{,}2\cdot2\cdot10^{-2}}{0{,}4}\text{ M} = 10^{-2}\text{ M}.$$

$$c_{K_2SO_4} = \frac{0{,}2 \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{0{,}4} \text{ M} = 10^{-6} \text{ M}$$

Στο διάλυμα αυτό έχουμε:
$[Ba^{2+}] = 10^{-2}$ M, $[SO_4^{2-}] = 10^{-6}$ M.
Το $Q_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-2} \cdot 10^{-6} = 10^{-8} > 10^{-9}$
Σχηματίζεται ίζημα και υπολογίζουμε την ποσότητά του.

$$\begin{array}{ccc} BaSO_4 \rightleftharpoons & Ba^{2+} & + \; SO_4^{2-} \\ & 10^{-2} \text{ M} & 10^{-6} \text{ M} \\ x \text{ M} & x \text{ M} & x \text{ M} \\ \hline & (10^{-2}-x)\text{M} & (10^{-6}-x)\text{M} \end{array}$$

$K_s = 10^{-9} = (10^{-2} - x) \cdot (10^{-6} - x)$ ή $10^{-9} = 10^{-2} \cdot (10^{-6} - x)$
ή $10^{-6} - x = 10^{-7}$ ή $x = 10^{-6} - 10^{-7} = 9 \cdot 10^{-7}$,
δηλαδή σχηματίζονται $9 \cdot 10^{-7}$ mol $BaSO_4$ ανά L διαλύματος ή $0{,}4 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ mol $BaSO_4$ = $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ mol $BaSO_4$ στα 400 mL του τελικού διαλύματος.

106. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 30 mL με συγκεντρώσεις:

$$c_{MCl} = \frac{0{,}2}{3} \text{ M}$$

$$c_{NaOH} = \frac{0{,}1}{3} \text{ M}$$

$$\begin{array}{ccccc} MCl & \rightarrow & M^+ & + & Cl^- \\ \frac{0{,}2}{3} \text{ M} & & \frac{0{,}2}{3} \text{ M} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} NaOH & \rightarrow & Na^+ & + & OH^- \\ \frac{0{,}1}{3} \text{ M} & & & & \frac{0{,}1}{3} \text{ M} \end{array}$$

Σχηματίζεται ίζημα MOH, άρα:

$$\begin{array}{ccc} MOH(s) \rightleftharpoons & M^+ & + \; OH^- \\ & \frac{0{,}2}{3} \text{ M} & \frac{0{,}1}{3} \text{ M} \\ & x \text{ M} & x \text{ M} \\ \hline & \left(\frac{0{,}2}{3} - x\right)\text{M} & \left(\frac{0{,}1}{3} - x\right)\text{M} \end{array}$$

$pH = 8 \rightarrow \frac{0{,}1}{3} - x = 10^{-6}$ και

$$K_s = \left(\frac{0,2}{3} - x\right)\left(\frac{0,1}{3} - x\right) = \left(\frac{0,1}{3} + \frac{0,1}{3} - x\right)\left(\frac{0,1}{3} - x\right) =$$

$$= \left(\frac{0,1}{3} + 10^{-6}\right)10^{-6} = \frac{0,1}{3} \cdot 10^{-6} = \frac{10^{-7}}{3}$$

107. α. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 6 L με συγκεντρώσεις:
$c_{Pb(NO_3)_2} = 0,02\,M$ και $c_{NaCl} = 0,03\,M$

$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$
0,02 M 0,02 M

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$
0,03 M 0,03 M

Καταβυθίζεται το 50% των Pb^{2+}.

	Pb^{2+}	+ $2Cl^-$	$\rightleftharpoons$ $PbCl_2(s)$
	0,02 M	0,03 M	
	0,01 M	0,02 M	
τελικά:	0,01 M	0,01 M	

$K_{s(PbCl_2)} = 0,01 \cdot (0,01)^2 = 10^{-6}$

β. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 6 L με συγκεντρώσεις:
$c_{Pb(NO_3)_2} = 0,02\,M$ και $c_{NaCl} = 5 \cdot 10^{-4}\,M$

$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$
0,02 M 0,02 M

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$
$5 \cdot 10^{-4}$ M $5 \cdot 10^{-4}$ M

$Q_{s(PbCl_2)} = 0,02 \cdot (5 \cdot 10^{-4})^2 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 25 \cdot 10^{-8} = 5 \cdot 10^{-7} < 10^{-6}$

Άρα, δε σχηματίζεται ίζημα $PbCl_2$.

108. Υπολογίζεται εύκολα ότι στο διάλυμα $[OH^-] = 10^{-4}$ και $[H^+] = 10^{-10}$, άρα:
α. Λάθος
β. Σωστό
γ. Λάθος, γιατί το διάλυμα NH_4Cl είναι όξινο
δ. Σωστό, μόνο αν $K_{a(HA)} = 10^{-10}$.

109. α. $HCl \rightarrow 1$

$NaA \rightarrow 10$

$NaCl \rightarrow 7$

$NH_3 \rightarrow 11$

$NH_4Cl \rightarrow 5$

β. Το διάλυμα NaA έχει pH = 10.

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

0,1 M 0,1 M

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

0,1 M		
x M	x M	x M = 10^{-4} M
(0,1–x)M	x M	x M

$$K_{A^-} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,1} = 10^{-7} \quad \text{οπότε } K_{HA} = \frac{K_w}{K_{A^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$$

γ. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 2 L και κατά τη στιγμή της ανάμιξης έχουμε:

$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$

$\frac{10^{-2}}{2}$M $\frac{10^{-2}}{2}$M

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

$\frac{0,1}{2}$M $\frac{0,1}{2}$M

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$\frac{0,1}{2}$M

y M y M y M

$$K_{A^-} = 10^{-7} = \frac{y^2}{\frac{0,1}{2} - y} \Rightarrow y^2 = \frac{10^{-8}}{2}$$

Το $Q_{s\text{-}Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = \frac{10^{-2}}{2}\frac{10^{-8}}{2} = \frac{10^{-10}}{4} > K_s$

Άρα σχηματίζεται ίζημα $Mg(OH)_2$.

110. α. Διάλυμα οξέος 1 M με $\alpha = 1$ ‰ $\rightarrow K_a = 10^{-6}$

β. $[H^+] = 10^{-3}$ M $\rightarrow$ pH = 3

γ. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 8 L:

$$\left.\begin{array}{l} \text{NaA } \frac{0,4}{8}\text{ M} = 0,05\text{ M} \\ \text{HA } \frac{4}{8}\text{ M} = 0,5\text{ M} \\ K_{HA} = 10^{-6} \end{array}\right\} [H^+] = 10^{-6}\frac{0,5}{0,05} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 5 \text{ και } a = \frac{10^{-5}}{0,5} = 2\cdot 10^{-}$$

δ. Γράφουμε την αντίδραση και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα:

NaOH	+ HA	→ NaA	+ H_2O
1 mol	2 mol		
1 mol	1 mol	1 mol	
1 mol	1 mol	1 mol	

Στο τελικό διάλυμα:

NaA 0,25 M

HA 0,25 M

$$\left.\begin{array}{l} \text{NaA } 0,25\text{ M} \\ \text{HA } 0,25\text{ M} \\ K_a = 10^{-6} \end{array}\right\} [H_3O^+] = 10^{-6} \textit{ και } \text{pH} = 6$$

111. α. Εύκολα γίνεται η αντιστοίχηση:

1γ, 2α, 3β, 4ε και 5δ.

β. Μελετάμε το διάλυμα α και υπολογίζουμε την $K_{a(HCOOH)}$.

HCOOH 1 M και pH = 2 ή $[H^+] = 10^{-2}$ M $\rightarrow K_{a(HCOOH)} = 10^{-4}$.

Αναμιγνύονται x L διαλύματος NaOH 1 M με y L διαλύματος HCOOH 1 M.

Γίνεται αντίδραση και περισσεύει HCOOH γιατί το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό.

HCOOH	+ NaOH	→ HCOONa	+ H_2O
y mol	x mol		
x mol	x mol	x mol	

(y – x) mol – x mol

Στο τελικό διάλυμα:

$$\left.\begin{array}{l} HCOOH: \dfrac{x-y}{x+y} M \\ HCOONa: \dfrac{x}{x+y} M \\ pH = 4 \text{ ή } [H^+] = 10^{-4} M \end{array}\right\} [H_3O^+] = K_a \frac{[\text{οξύ}}{[\text{άάλας}} \Rightarrow 10^{-4} = 10^{-4} \frac{\frac{x-y}{x+y}}{\frac{x}{x+y}} \Rightarrow$$

y = 2x

112. Στο αρχικό διάλυμα της NH_3 που έχει pH = 11:

α. Προσθέτουμε ποσότητα HCl οπότε σχηματίζεται διάλυμα με pH < 11: Λάθος.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα και σχηματίζεται πιο αραιό διάλυμα με

pH < 11: Σωστό.

γ. Προσθέτουμε NH_4Cl οπότε λόγω επίδρασης κοινού ιόντος ελαττώνεται ο βαθμός ιοντισμού της NH_3: οπωσδήποτε σωστό.

δ. Υπολογίζουμε την $K_{BOH} = 10^{-4}$. Άρα η BOH είναι ισχυρότερη από την NH_3: οπωσδήποτε λάθος.

113. α. Η βάση BOH είναι ασθενής. Επειδή το διάλυμα είναι 0,01 M το pH του θα είναι μικρότερο του 12: Λάθος.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα, οπότε το pH του διαλύματος θα μικρύνει: Λάθος.

γ. Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, ο βαθμός διάστασης της BOH θα μικρύνει άρα θα μικρύνει και το pH του διαλύματος: Σωστό.

δ. Όταν το διάλυμα εξουδετερωθεί πλήρως σχηματίζεται διάλυμα που περιέχει μόνο BCl και το pH του διαλύματος θα είναι μικρότερο του 7: Λάθος.

114. Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:

$[H_3O^+]=K_a\, C_{\text{οξ}}/C_{\text{αλ}} = K_a\ 1/1= K_a$

Προσθέτουμε x mol NaOH:

HA	+ NaOH	→ NaA	+ H_2O
2 mol	x mol	2 mol	
x mol	-	x mol	
(2–x)mol		(2+x)mol	

Στο τελικό διάλυμα:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{οξύ}]}{[\text{άλας}]} = K_a \frac{\frac{2-x}{2}}{\frac{2+x}{2}}$$

Επειδή το pH μεταβάλλεται κατά μισή μονάδα (οπωσδήποτε με την προσθήκη NaOH θα αυξηθεί το pH) και pH' = pH + 0,5 ή

$$[H_3O^+]' = [H_3O^+]\cdot 10^{0,5} \text{ ή } K_a = K_a \frac{2-x}{2+x}\cdot 10^{\frac{1}{2}} \text{ ή } \frac{2-x}{2+x} = \frac{1}{\sqrt{10}}$$

$$\text{ή } 2\sqrt{10} - \sqrt{10}x = 2 + x \text{ ή } x = \frac{2(\sqrt{10}-1)}{\sqrt{10}+1} = \frac{4,32}{4,16} = 1,038$$

115. α. $[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}} = 10^{-5} \rightarrow$ pH = 5 (Σωστό)

β. Επειδή είναι ρυθμιστικό διάλυμα, η μεταβολή του pH θα είναι πολύ μικρή (Σωστό)

γ. Προσθήκη HCl θα προκαλέσει ελάττωση στο pH (Λάθος)

δ. Πρακτικά το pH θα μείνει αμετάβλητο (Λάθος).

116. β. Στο δοχείο 4 περιέχεται το διάλυμα NH_3. Στο δοχείο 5 περιέχεται το διάλυμα NH_4Cl.

NH_3 0,1 M και pH = 11 → $K_b = 10^{-5}$

100 mL Δ. NH_3 0,1 M → 0,01 mol NH_3

100 mL Δ. NH_4Cl 0,1 M → 0,01 mol NH_4Cl

Στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 200 mL περιέχονται 0,01 mol NH_3 και 0,01 mol NH_4Cl, οπότε $[OH^-]$ =

$$K_b \frac{c_{\text{βασ}}}{c_{\text{οξ}}} = 10^{-5}\frac{0,005}{0,005} = 10^{-5} \text{ και pH = 9.}$$

117. α. Το διάλυμα Α υπολογίζεται ότι είναι 1 M σε NaF, οπότε:
NaF 1 M και $K_a = 10^{-4}$ ή $K_{F^-} = 10^{-10} \rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$ και pH = 9.

β. $NaF + HCl \rightarrow NaCl + HF$

0,02 mol	0,01 mol		
0,01 mol	0,01 mol		0,01 mol
0,01 mol	-		0,01 mol

Το pH του Β (HCl 1 M) είναι 0.

Στο διάλυμα Γ: $[H^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}} = 10^{-4} \dfrac{\frac{0,01}{0,03}}{\frac{0,01}{0,03}} = 10^{-4}$ και το pH του Γ είναι ίσο με 4.

γ. Στο τελικό διάλυμα περιέχεται NaF 0,5 M και MCl_2: 0,05 M.
NaF 0,5 M και $K_{F^-} = 10^{-10} \rightarrow [OH^-]^2 = 0,5 \cdot 10^{-10}$.

$MCl_2 \rightarrow M^{2+} + 2Cl^-$
0,05 M 0,05 M

Το διάλυμα είναι κορεσμένο και δεν σχηματίζεται ίζημα $M(OH)_2$ άρα $K_{s\,M(OH)2} = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 10^{-10} = 25 \cdot 10^{-13} = 0,25 \cdot 10^{-11}$.

118. α. Και τα δύο διαλύματα είναι βασικά, pH > 7 (Λάθος)
β. Η $[OH^-]$ άρα και το pH εξαρτάται από την *c* (Λάθος)
γ. Η βάση $RCOO^-$ είναι ισχυρότερη της $R'COO^-$ (Λάθος)
δ. Από τη γ προκύπτει ότι το οξύ R'COOH είναι ισχυρότερο από το οξύ RCOOH (Σωστό).

119. α. Αναμιγνύουμε x mL διαλύματος HCOOH 0,1 M και y mL διαλύματος HCOONa 0,1 M.

Στο τελικό διάλυμα $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$ ή $10^{-4} = 10^{-4} \dfrac{\frac{0,1x}{x+y}}{\frac{0,1y}{x+y}}$ και

x + y = 100. Λύνουμε και βρίσκουμε x = 50, y = 50.
β. Το διάλυμα (στ) είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
γ. Μπορούμε να αναμίξουμε διάλυμα NaOH με διάλυμα HCOOH (σε περίσσεια) ή διάλυμα HCl με διάλυμα HCOONa (σε περίσσεια).

120. α. Στο ρυθμιστικό διάλυμα έχουμε:

$$\left.\begin{array}{l} NH_3\ \ 0{,}08\,M \\ NH_4Cl\ \ 0{,}1\,M \\ K_{NH_3} = 10^{-5} \end{array}\right\} [OH^-] = 10^{-5}\,\frac{0{,}08}{0{,}1} = 8\cdot 10^{-6}$$

Το $MgCl_2$ διίσταται πλήρως:

$$\begin{array}{ccccc} MgCl_2 & \rightarrow & Mg^{2+} & + & 2Cl^- \\ 0{,}1\ M & & 0{,}1\ M & & \end{array}$$

$Q_{s\text{-}Mg(OH)_2} = 0{,}1(8\cdot 10^{-6})^2 = 64\cdot 10^{-13} < 10^{-11}$ οπότε δε σχηματίζεται ίζημα.

β. Έστω ότι προσθέτουμε x mol NH_3 οπότε στο νέο διάλυμα έχουμε:

$$\left.\begin{array}{l} NH_3\ \ (0{,}04 + x)2\,M \\ NH_4Cl\ \ 0{,}1\,M \\ K_{NH_3} = 10^{-5} \end{array}\right\} [OH^-] = 10^{-5}\,\frac{(0{,}04 + x)2}{0{,}1}$$

$$\begin{array}{ccccc} MgCl_2 & \rightarrow & Mg^{2+} & + & 2Cl^- \\ 0{,}1\ M & & 0{,}1\ M & & \end{array}$$

Πρέπει: $0{,}1\cdot[OH^-]^2 \geq 10^{-11}$ ή $[OH^-] \geq 10^{-5}$ ή $(0{,}04 + x)2\cdot 10^{-4} \geq 10^{-5}$

$0{,}08 + 2x \geq 10^{-1}$ ή $2x \geq 0{,}02$ και $x \geq 0{,}01$.

Άρα πρέπει να προσθέσουμε τουλάχιστον 0,01 mol NH_3 για να αρχίσει ο σχηματισμός του ιζήματος.

121. Έστω ότι x mL διαλύματος HA c M τα οποία εξουδετερώνονται από 12 mL Δ. NaOH c M, οπότε:

$$\frac{xc}{1000} = \frac{12c'}{1000}$$

Όταν προστέθηκαν 5 mL διαλύματος NaOH c' M, μετά την αντίδραση θα έχουμε:

$$\begin{array}{ccccccc} NaOH & + & HA & \rightarrow & NaA & + & H_2O \\ \frac{5c'}{1000} & & \frac{12c'}{1000} & & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \frac{5c'}{1000} & \frac{5c'}{1000} & \frac{5c'}{1000} \\ \hline & \frac{7c'}{1000} & \frac{5c'}{1000} \end{array}$$

Στο τελικό διάλυμα: $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$

ή $10^{-5} = K_a \dfrac{\frac{7c'}{1000}}{\frac{5c'}{1000}} \Rightarrow K_a = \dfrac{5}{7}10^{-5}$

122. Θεωρούμε τα διαλύματα ΗΑ c_1 Μ, ΗΒ c_2 Μ, ΗΓ c_3 Μ, NaOH c Μ. Από τη 2η σειρά προκύπτει εύκολα: $10c_1 = 1c, 10c_2 = 16c, 10c_3 = 1c,$

και $c_1 = 0{,}1c, c_2 = 1{,}6c, c_3 = 0{,}1c.$ Γνωρίζοντας τα παραπάνω από την 1η σειρά φαίνεται ότι:

Το ΗΓ είναι ισχυρότερο του ΗΑ, γιατί σε διαλύματα της ίδιας c: $c_1 = c_3$

έχουμε $pH_{HΓ} < pH_{HA}$.

Το ΗΓ είναι ισχυρότερο του ΗΒ, γιατί σε διάλυμα ΗΓ μικρότερης συγκέντρωσης από τη συγκέντρωση διαλύματος ΗΒ: $c_3 < c_2$ έχουμε: $pH_{HΓ} = pH_{HB}$.

Άρα το οξύ ΗΓ είναι το ισχυρότερο. Από την 1η και την 3η σειρά φαίνεται ότι το διάλυμα ΗΓ αραιώνεται κατά 100 φορές και μικραίνει η $[H^+]$ κατά 100 φορές: $10^{-3} = 100 \cdot 10^{-5}$.

Δηλαδή ο βαθμός διαστάσεως του ΗΓ παραμένει σταθερός και στα δύο διαλύματα, άρα $\alpha = 1$ και το ΗΓ είναι ισχυρό οξύ και επειδή

$pH = 3 \rightarrow c_3 = 10^{-3}$ και έχουμε $c_1 = 10^{-3}$ Μ, $c_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Μ, $c = 10^{-2}$ Μ

Από το διάλυμα ΗΑ 10^{-3} Μ και με pH = 4, εύκολα υπολογίζουμε:

$K_a = \dfrac{10^{-4}}{9}$.

123. α. $Mg + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$

$\frac{0,3}{24}$ mol	0,025 mol		
0,0125 mol	0,025 mol		0,0125 mol
0,0125 mol			
-	-		0,0125 mol
0,0125 mol			

Εκλύονται 0,0125·22,4 L = 0,28 L H_2 (stp)

β. Υπολογίζουμε την $K_{a(CH_3COOH)}$:

CH_3COOH 0,05 M και pH = 3, οπότε $K_{a(CH_3COOH)} = 2\cdot10^{-5}$.

Στο διάλυμα που σχηματίζεται:

$$c_{(CH_3COO_2)Mg} = \frac{0,0025}{0,25}\,M = 0,01\,M$$

$$(CH_3COO_2)Mg \rightarrow 2CH_3COO^- + Mg^{2+}$$

0,01 M 0,02 M 0,01 M

οπότε: $\left.\begin{array}{l}[CH_3COO^-] = 0,02 \\ K_{CH_3COO^-} = \dfrac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}}\end{array}\right\}[OH^-] = 10^{-5,5}$ άρα pH = 8,5.

γ. Στα 250 mL του τελικού διαλύματος προσθέτουμε x mol $MgCl_2$ και περιέχονται:

CH_3COO^- 0,02 M → $[OH^-] = 10^{-5,5}$

$\left.\begin{array}{l}(CH_3COO)_2Mg\ 0,01\,M \\ MgCl_2\ 4x\,M\end{array}\right\}[Mg^{2+}] = 0,01 + 4x$.

Για να μη σχηματίζεται ίζημα: $(0,01 + 4x)\cdot10^{-11} = 10^{-11} \rightarrow x = 0,25$.

124. α. Υπολογίζουμε τις τιμές των K_s

$K_{sAgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-4}.10^{-6} = 10^{-10}$

$K_{sAg2CrO4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (10^{-4})^2.810^{-4} = 8.10^{-12}$

β. ι. Καταβυθίζονται 8.10^{-7} mol AgCl ή 8.10^{-7} mol Cl^-

ιι. Μένουν διαλυμένα $(10^{-6}-8.10^{-7})$ mol $Cl^- = 2.10^{-7}$ mol Cl^-

ιιι. Υπάρχουν διαλυμένα $10^{-10}/2.10^{-7}$ mol $Ag^+ = 5.10^{-4}$ mol Ag^+

ιν.Είναι διαλυμένα $8.10^{-12}/25.10^{-8}$ mol CrO_4^{2-}= $8/25.10^{-4}$ mol CrO_4^{2-}

ν. Έχουν καταβυθιστεί (8.10^{-4}-$8/25.10^{-4}$) mol CrO_4^{2-} =$7,68.10^{-4}$ mol CrO_4^{2-}

125. α. Θα σχηματιστεί πρώτα AgBr

β. Για να σχηματιστεί ίζημα AgCl πρέπει $[Ag^+]=10^{-10}/10^{-2}$ M =10^{-8} M και επειδή $[Ag^+][Br^-]=10^{-13}$ θα πρέπει $[Br^-]=10^{-13}/10^{-8}$ M=10^{-5} M.

γ. Έχουν καταβυθιστεί (10^{-3}-10^{-5})mol Br^-=99.10^{-5} mol Br^-

2

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

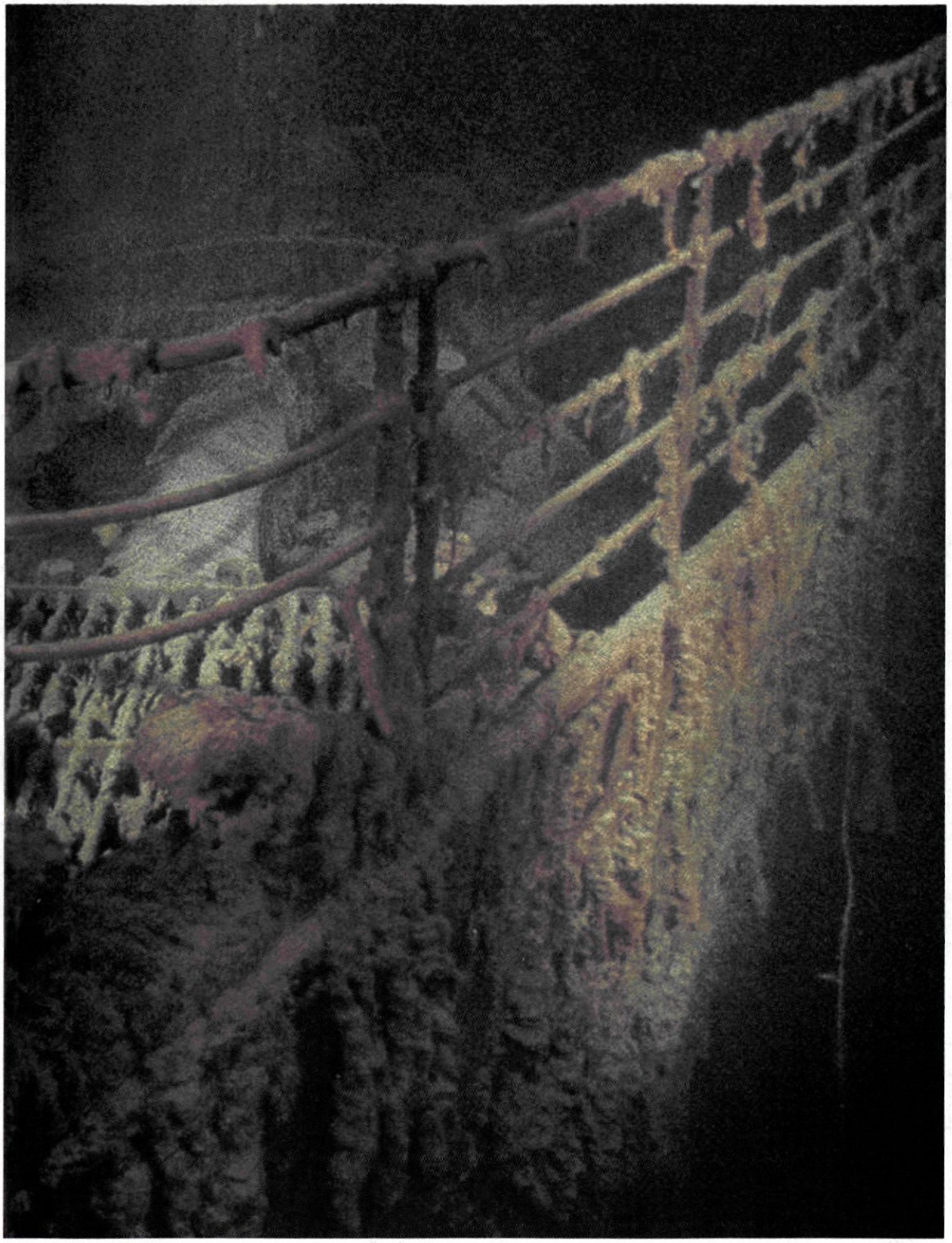
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

2.1 Γαλβανικά στοιχεία
2.2 Πρότυπο δυναμικό και εφαρμογές
2.3 Μπαταρίες
Ερωτήσεις - Προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις τη δομή και τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου. Να εξηγείς το ρόλο της γέφυρας άλατος (ηλεκτρολυτικού συνδέσμου). Να αιτιολογείς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου (E^o). Να σχεδιάζεις τη διάταξη για τον πειραματικό υπολογισμό του E^o μιας ημιαντίδρασης π.χ. Cu / Cu^{2+} με τη βοήθεια προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου. Να συσχετίζεις την τιμή του E^o ενός στοιχείου με την οξειδωτική ή αναγωγική ισχύ του και κατ' επέκταση με τη σειρά ηλεκτροθετικότητας ή ηλεκτραρνητικότητας.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπο δυναμικό στοιχείου (ΔE^o) και να σχεδιάζεις τη διάταξη για τον πειραματικό υπολογισμό του ΔE^o μιας αντίδρασης. Να προβλέπεις με βάση την τιμή της ΔE^o αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής.
- Να εξηγείς τι είναι μπαταρίες και ταξινομείς αυτές σε κατηγορίες, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα και εξηγώντας σε κάθε περίπτωση τη λειτουργία τους.



Η σκουριά ($Fe_2O_3.xH_20$) που φυτρώνει σαν τα μαλλιά, στη μεταλλική επιφάνεια της πλώρης του Τιτανικού είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης του σιδήρου με το λιγοστό οξυγόνο που υπάρχει σε 4000 μέτρα βάθος στο βυθό του Ατλαντικού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι: $Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e^-$ και $O_2 +4H^+ +4e^- \rightarrow 2H_2O$
Ο Fe^{2+} στη συνέχεια οξειδώνεται σε Fe^{3+} (σκουριά -$Fe_2O_3.xH_2O$). Η παρουσία των H^+, όπως φαίνεται στις χημικές εξισώσεις, είναι απαραίτητη για την δράση αυτή. Φανταστείτε ότι αν το pH της θάλασσας ήταν μεγαλύτερο του 9, τότε ο Τιτανικός δεν δε θα είχε πάθει καμιά διάβρωση.

2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό ξεπερνάμε το «μαθητικό μύθο» που θέλει την οξειδοαναγωγή σαν ένα σύνολο «στρυφνών» αντιδράσεων. Εδώ, με τη βοήθεια πάλι της ισορροπίας και της θερμοδυναμικής, απαντάμε στο ερώτημα *πότε γίνεται* μια αντίδραση οξειδοαναγωγής. Όπως στο κεφάλαιο των οξέων - βάσεων μετράμε την ισχύ με κριτήριο την K_a ή K_b, έτσι και εδώ η ισχύς των οξειδοαναγωγικών ουσιών προσδιορίζεται με βάση την τιμή του ***πρότυπου δυναμικού, E^o***. Επίσης, προσέξτε την έννοια του *οξειδοαναγωγικού ζεύγους*, που είναι σε πλήρη αντιστοιχία με αυτή του ζεύγους οξέος - συζυγούς βάσης.

Το κεφάλαιο ξεκινά «ανάποδα» από πρώτη όψη. Όμως, προτάσσει κανείς την έννοια του ***γαλβανικού στοιχείου*** ως μια πειραματική διάταξη που μετατρέπει τη χημική ενέργεια σε *ηλεκτρική*. Έτσι, εξοικειώνεται κανείς με το ***ηλεκτρόδιο*** ή ***ημιστοιχείο*** και το ***γαλβανικό στοιχείο***, που είναι συνδυασμός δύο ηλεκτροδίων. Αν ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το ***πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου*** τότε το μετρούμενο δυναμικό (κάτω από ορισμένες συνθήκες) είναι το ***πρότυπο δυναμικό E^o***. Προσεκτική ανάγνωση της τιμής του E^o και της θέσης του στον σχετικό πίνακα θα μας δώσει τη σχετική ισχύ ενός ***οξειδοαναγωγικού ζεύγους***. Έτσι, θα απαντάμε σε ερωτήσεις της μορφής «γιατί ο σίδηρος διαλύεται σε υδροχλωρικό οξύ, ενώ ο χαλκός όχι;». Και γενικότερα θα μπορούμε να προβλέπουμε αν μια αντίδραση οξείδωσης - αναγωγής μπορεί να γίνει αυθόρμητα ή όχι.

Το κεφάλαιο κλείνει με την πιο δημοφιλή εφαρμογή της ηλεκτροχημείας, τις ***μπαταρίες*** που είναι οι πιο προσιτές διατάξεις που μετατρέπουν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής σε ρεύμα ηλεκτρικό.

• Μη ξεχνάτε τη διαφορά μεταξύ του ηλεκτρολυτικού και του γαλβανικού στοιχείου. Στην ηλεκτρόλυση με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος προκαλείται μια αντίδραση (μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική). Στα γαλβανικά στοιχεία παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα με τη βοήθεια μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική).

Οξειδοαναγωγή - Βασικές γνώσεις

Στην βασική του δομή το φαινόμενο της οξειδοαναγωγής είναι μια αντίδραση *εναλλαγής ηλεκτρονίων* (e^-). Το *αναγωγικό* δίνει ηλεκτρόνια τα οποία παίρνει το *οξειδωτικό*. Επειδή δε ως *οξείδωση* ορίζουμε την απώλεια (ή αποβολή e) και *αναγωγή* την πρόσληψη e , είναι φανερό ότι κατά την διάρκεια του φαινόμενου το αναγωγικό "παθαίνει " οξείδωση και το αναγωγικό οξειδώνεται.

Θυμηθείτε μια απλή περίπτωση σχηματισμού ένωσης, π.χ. NaCl με *ετεροπολικό δεσμό*. Το Na (το αναγωγικό) δίνει ένα e (οξειδούμενο σε Na^+) το οποίο το προσλαμβάνει το Cl (το οξειδωτικό) το οποίο υφίσταται αναγωγή, αναγόμενο σε Cl^- .

Μπορούμε δηλαδή να γράψουμε: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ και $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$

Είναι λοιπόν δυνατό η κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής να χωριστεί σε δύο *ημιαντιδράσεις*. Μία ημιαντίδραση οξείδωσης της μορφής:

Αναγωγικό → (συζυγές) οξειδωτικό + n e^-

και μια ημιαντίδραση αναγωγής της μορφής :

Οξειδωτικό + n΄ e^- → (συζυγές) αναγωγικό

Αντί του όρου *συζυγές* χρησιμοποιούνται οι όροι αναγωγική, π.χ. Na και οξειδωτική μορφή, π.χ. Na^+. Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν κατά ένα e^- Αυτό σε πλήρη αντιστοιχία με τους όρος οξύ και συζυγής βάση από το κεφάλαιο των ηλεκτρολυτών, όπου οι δύο μορφές (οξύ και συζυγής βάση διαφέρουν κατά ένα πρωτόνιο, H^+).

Η πλήρης οξειδοαναγωγική αντίδραση θα προκύψει μα πρόσθεση κατά μέλη των δύο ημιαντιδράσεων αφού όμως κατάλληλα ισολογιστούν τα ηλεκτρόνια (n και n΄). Θα έχει δε την μορφή:

Αναγωγικό (1) + Οξειδωτικό (2) → Οξειδωτικό (1) + Αναγωγικό(2)

Βέβαια την οξειδοαναγωγή μπορεί κανείς να την διαχειριστεί μέσα από την μεταβολή του *αριθμού οξείδωσης* μια και η μεταφορά e^- αλλάζει το φορτίο των ατόμων που χάνουν ή τα κερδίζουν. Έτσι στο παράδειγμά μας ο αριθμός οξείδωσης του Na από 0 αυξάνει (οξείδωση) σε +1, ενώ το Cl από 0 μειώνεται (αναγωγή) σε –1.

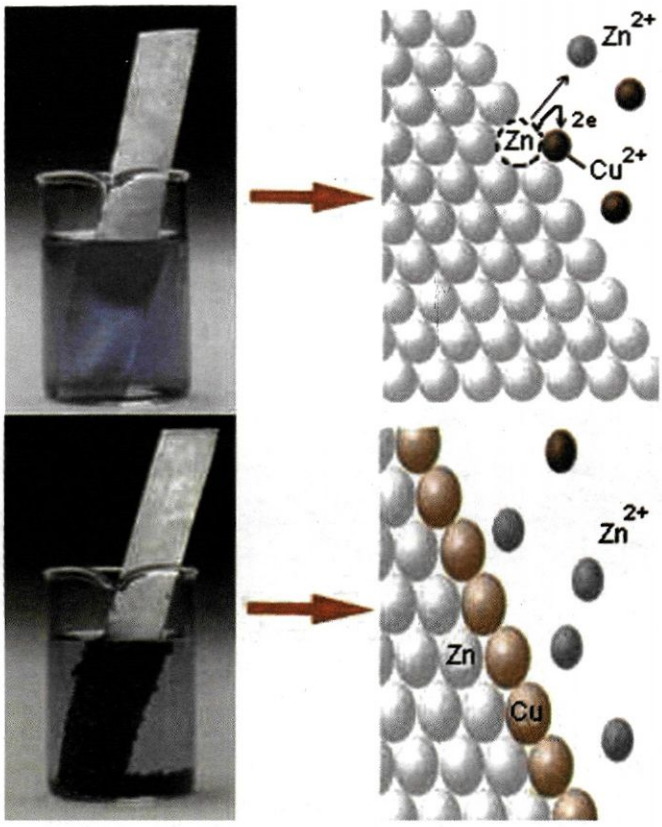
Αν το αναγωγικό και το οξειδωτικό είναι σε φυσική επαφή, η μεταφορά e γίνεται άμεσα. Αν όμως αυτά χωρίζονται *κατάλληλα* και διατηρούν μια "ηλεκτρική επαφή" τότε έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος . Η διαδικασία αυτή αποτελεί αντικείμενο μελέτης του κεφαλαίου αυτού.

2.1 Γαλβανικά στοιχεία

Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μία μεταφορά ηλεκτρονίων -πραγματική ή φαινομενική- η οποία γίνεται όταν έλθουν σε επαφή τα αντιδρώντα σώματα. Για παράδειγμα, αν βυθίσουμε ένα φύλλο Zn (τσίγκος) σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (γαλαζόπετρα), τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό Zn και γίνεται η αυθόρμητη αντίδραση, που είναι εξώθερμη:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Η ενέργεια που ελευθερώνεται υπό τη μορφή θερμότητας δε χρησιμοποιείται πουθενά δηλαδή «πάει χαμένη». Ας δούμε τώρα πως θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε αυτή την ενέργεια για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή να τη μετατρέψουμε σε ηλεκτρική ενέργεια.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Φύλλο Zn βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+}. Τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος εκφορτίζονται και επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού Zn καθώς και στον πυθμένα του δοχείου. Παράλληλα το διάλυμα αρχίζει να αποχρωματίζεται.

Η αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s),$$

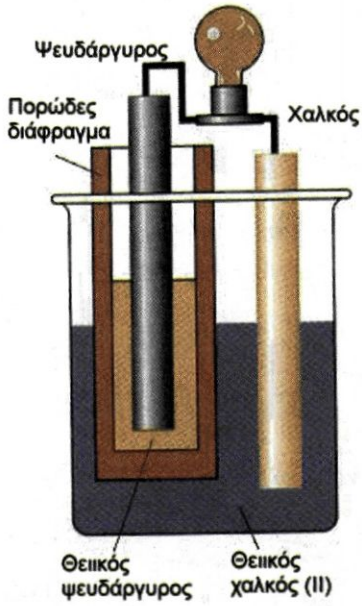
μπορεί θεωρητικά να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μία οξείδωση και μία αναγωγή:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ ημιαντίδραση οξείδωσης

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ ημιαντίδραση αναγωγής

Αν φροντίσουμε οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις να γίνουν χωριστά, όπως φαίνεται στη διάταξη του σχήματος 2.2., τότε τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται στο έλασμα που συμβαίνει η οξείδωση του Zn, κινούνται μέσω του σύρματος προς το έλασμα του Cu, όπου συμβαίνει η αναγωγή των Cu^{2+}. Κατ΄ αυτόν τον τρόπο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η συσκευή του σχήματος 2.2 ονομάζεται ***στοιχείο Daniell*** προς τιμήν του John Daniell, ο οποίος την εφεύρε το 1836.

Μια πληρέστερη μορφή του γαλβανικού στοιχείου του Daniell είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 2.3. Η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο δοχεία, το ένα περιέχει διάλυμα Zn^{2+}, όπου εμβαπτίζεται έλασμα μεταλλικού Zn (***ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Zn / Zn^{2+}***) και το άλλο Cu^{2+} με μεταλλικό Cu (***ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Cu/ Cu^{2+}***). Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα που έχει σχήμα ανάποδου ύψιλον και ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα KNO_3 ή KCl ή NH_4Cl ή NH_4NO_3. Ο σωλήνας με το περιεχόμενό του ονομάζεται ***ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος*** ή γέφυρα άλατος. Το διάλυμα που περιέχεται στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο δε διαρρέει γιατί εμποδίζεται από ένα πορώδες υλικό, όπως πορώδη ύαλο (fritte) ή υαλοβάμβακα.



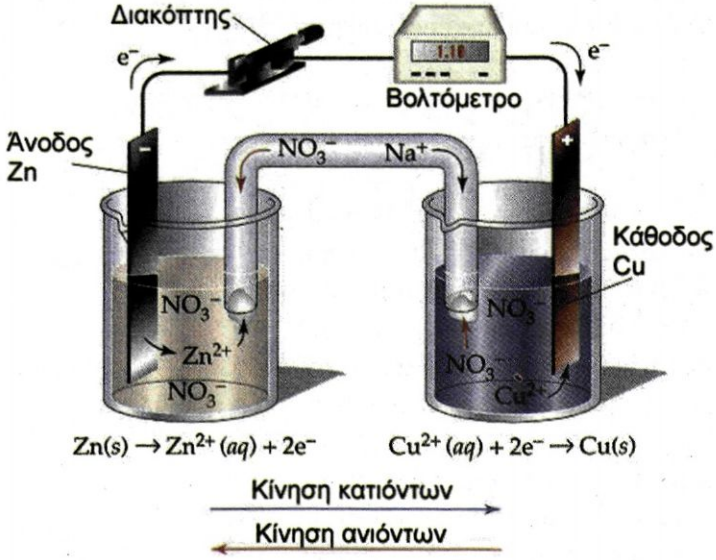
ΣΧΗΜΑ 2.2 Το **στοιχείο Daniell** αποτελείται από φύλλα Zn και Cu βυθισμένα σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. $CuSO_4$ και ιόντα Zn^{2+} π.χ. $ZnSO_4$, αντίστοιχα. Τα δύο διαλύματα έρχονται σε επαφή μεταξύ τους μέσω πορώδους διαφράγματος, με τη βοήθεια του οποίου κλείνει το ηλεκτρικό κύκλωμα.

Όταν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια με έναν αγωγό, στον οποίο έχει παρεμβληθεί ένα βολτόμετρο, διαπιστώνουμε ότι συμβαίνουν τα εξής: το φύλλο του μεταλλικού Zn διαλύεται ενώ αποτίθεται Cu στο φύλλο του μεταλλικού Cu. Η συγκέντρωση Zn^{2+} αυξάνεται στο διάλυμα των Zn^{2+} και η συγκέντρωση Cu^{2+} ελαττώνεται στο διάλυμα Cu^{2+}.
Αναλυτικά δηλαδή συμβαίνουν τα εξής:

Άνοδος (-): οξείδωση στο ηλεκτρόδιο Zn, $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Κάθοδος (+): αναγωγή στο ηλεκτρόδιο Cu, $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ηλεκτρόδιο του Zn στο ηλεκτρόδιο του Cu. Οι αντιδράσεις αυτές συνεχίζονται όσο το κύκλωμα είναι κλειστό και τα αντιδρώντα σώματα δεν έχουν εξαντληθεί.



• Για το γαλβανικό στοιχείο πρέπει συνοπτικά να θυμόμαστε ότι οξείδωση λαμβάνει χώρα στην άνοδο και αναγωγή στην κάθοδο. Το ηλεκτρικό κύκλωμα κλείνει με την κίνηση ιόντων μέσα στο διάλυμα και στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.
Άνοδος λοιπόν είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση και κάθοδος αυτό στο οποίο γίνεται αναγωγή. Και αυτό ανεξάρτητα με την πολικότητα (±) του ηλεκτροδίου.

• Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ονομάζεται και **γέφυρα άλατος (salt bridge).**

ΣΧΗΜΑ 2.3 Διαγραμματική απεικόνιση του στοιχείου Daniell και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Τα δύο διαλύματα συνδέονται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.

Ο ρόλος του ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (γέφυρα άλατος)

➢ *Η γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ιόντων μεταξύ των δύο ημιστοιχείων, ώστε να κλείσει το κύκλωμα.*

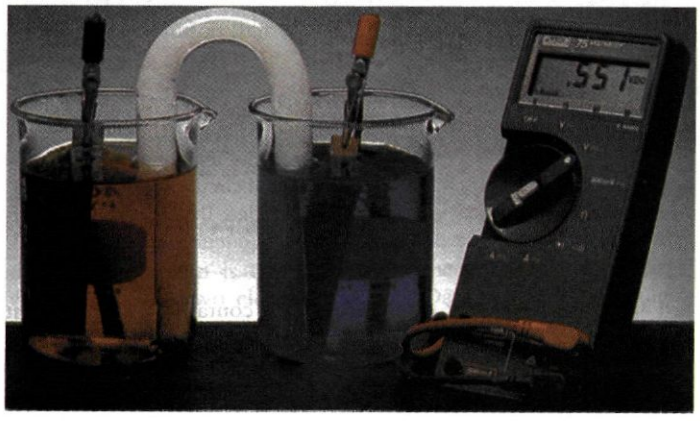
Πιο αναλυτικά στην περίπτωση του στοιχείου Daniell η γέφυρα άλατος παίζει τον εξής ρόλο:

Αρχικά το διάλυμα Zn^{2+} είναι ηλεκτρικά ουδέτερο γιατί τα αρνητικά φορτία των SO_4^{2-} είναι απολύτως ίσα με τα θετικά φορτία των Zn^{2+}. Με τη δημιουργία των Zn^{2+}, λόγω οξείδωσης του Zn, το διάλυμα αναμένεται να φορτιστεί θετικά. Αντίθετα, στο διάλυμα του ηλεκτρόδιου Cu φτάνουν ηλεκτρόνια τα οποία ανάγουν Cu^{2+} και ελαττώνουν τη συγκέντρωση του. Έτσι αναμένεται το διάλυμα του Cu^{2+} να φορτιστεί αρνητικά.

Τέτοιος όμως διαχωρισμός ηλεκτρικών φορτίων δεν είναι εύκολο να υπάρξει ή απαιτεί δαπάνη σημαντικού ποσού ενέργειας. Έτσι, πρακτικά δε θα μπορούσε να λειτουργήσει το γαλβανικό στοιχείο. Η χρησιμότητα της γέφυρας άλατος, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3, είναι να εμποδίζει αυτή τη συσσώρευση φορτίων στα δύο δοχεία. Αυτό επιτυγχάνεται με μετακίνηση θετικών ιόντων προς στο δεξιό δοχείο και αρνητικών στο αριστερό.

Αν δε γινότανε αυτή η μετακίνηση ιόντων, τα φορτία που θα συσσωρεύονταν στα δύο δοχεία θα προκαλούσαν άμεση διακοπή στη ροή των ηλεκτρονίων και η αντίδραση θα σταματούσε. Η γέφυρα, δηλαδή, άλατος δε συμμετέχει στη χημική αντίδραση, αλλά είναι απαραίτητη για τη δημιουργία του στοιχείου.

Στα συνηθισμένα στοιχεία, δηλαδή, στις μπαταρίες που χρησιμοποιούμε στο σπίτι, η επαφή μεταξύ των δύο διαλυμάτων γίνεται με μία πορώδη μεμβράνη που επιτρέπει στα ιόντα να κινούνται μεταξύ των δύο διαλυμάτων. Να σημειωθεί ότι μια μπαταρία είναι ένα ή περισσότερα εν σειρά συνδεδεμένα γαλβανικά στοιχεία.



ΣΧΗΜΑ 2.4 Το στοιχείο Daniell στο εργαστήριο.

Συμβολισμός γαλβανικού στοιχείου

Στο γαλβανικό στοιχείο Daniell που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$, επιτελούνται οι εξής επιμέρους ημιαντιδράσεις:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ οξείδωση - άνοδος

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ αναγωγή -κάθοδος

Το στοιχείο αυτό συμβολίζεται ως εξής:

$Zn(s) \,|\, Zn^{2+}(aq) \,\|\, Cu^{2+}(aq) \,|\, Cu(s)$

άνοδος *κάθοδος*

Η διπλή γραμμή συμβολίζει τη γέφυρα άλατος που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια, ενώ η απλή κάθετη γραμμή συμβολίζει το διαχωρισμό μεταξύ της στερεής φάσης (μέταλλο) και της υγρής(διάλυμα) φάσης. Αριστερά γράφουμε την άνοδο, όπου γίνεται η οξείδωση και δεξιά την κάθοδο, όπου γίνεται η αναγωγή.

Η μέθοδος των ιόντων ηλεκτρονίων ή των ημιαντιδράσεων

Στη Β΄ Λυκείου μάθαμε να συμπληρώνουμε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με τη μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης. Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της οξειδοαναγωγής και της λειτουργίας των γαλβανικών στοιχείων είναι απαραίτητο να μάθουμε να συμπληρώνουμε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής ως άθροισμα μιας ημιαντίδρασης οξείδωσης και μιας ημιαντίδρασης αναγωγής. Στην περίπτωση αυτή φροντίζουμε όσα ηλεκτρόνια αποβάλλει το αναγωγικό για να οξειδωθεί, τόσα να προσλαμβάνει το αναγωγικό για να αναχθεί.

• Συμπλήρωση ημιαντιδράσεων:

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

όμοια

$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$

Παράδειγμα 2.1

Την αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$$2KMnO_4 + 5SnCl_2 + 16HCl \longrightarrow 5SnCl_4 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

την οποία συμπληρώσαμε κατά τα γνωστά στη Β΄ Λυκείου, θα τη συμπληρώσουμε με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων ως εξής:

$$2 \cdot \left(MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \right)$$
$$5 \cdot \left(Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^- \right)$$
$$2MnO_4 + 5Sn^{2+} + 16H^+ \longrightarrow 5Sn^{4+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

• Από την ιοντική μορφή της αντίδρασης του παραδείγματος 2.1 περνάμε εύκολα στην μοριακή που δίνεται αρχικά.

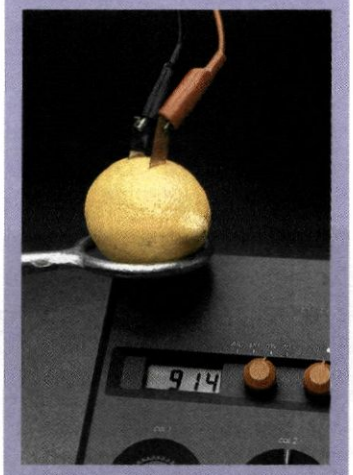
Εφαρμογή

Να γραφεί η οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από διάλυμα $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον (παρουσία H^+).

Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου - Πρότυπο δυναμικό στοιχείου

➢ *Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου, ονομάζεται η διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.*

Το δυναμικό του στοιχείου συμβολίζεται με ΔE. Το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου, που συμβολίζεται με $\Delta E°$, αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση c = 1 M.



Αυτοσχέδιο γαλβανικό στοιχείο με τη βοήθεια ενός λεμονιού και δύο συρμάτων Zn, Cu . Το δυναμικό αυτού του στοιχείου είναι περίπου 914 mV.

Πρόσημο του πρότυπου δυναμικού $\Delta E°$

Με βάση την τιμή του πρότυπου δυναμικού $\Delta E°$ ενός στοιχείου μπορούμε να προβλέψουμε αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι η αντίστοιχη αντίδραση οξειδοαναγωγής. Δηλαδή, έχουμε:

Αν $\Delta E° > 0$, τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν $\Delta E° < 0$, τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα αριστερά (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν $\Delta E° = 0$, τότε το σύστημα είναι σε χημική ισορροπία (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν είχαμε λοιπόν ένα πίνακα με τα πρότυπα δυναμικά όλων των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής $\Delta E°$, θα μπορούσαμε με βάση τις τιμές αυτού να προβλέψουμε αν μία αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι σε πρότυπη κατάσταση. Ένας τέτοιος πίνακας όμως θα ήταν ένα πολυσέλιδο βιβλίο και θα δυσκόλευε τα πράγματα. Θα ήταν πολύ πιο απλό να πάρουμε ως βάση ένα πίνακα με τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων αναγωγής και οξείδωσης $E°$. Αν γνωρίζουμε τα πρότυπα δυναμικά των δύο ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, στις οποίες χωρίζεται η αντίδραση οξειδοαναγωγής, τότε το κανονικό δυναμικό του στοιχείου υπολογίζεται με βάση τη σχέση: $\Delta E° = E°_{\text{οξείδωσης}} + E°_{\text{αναγωγής}}$

Παράδειγμα 2.2

Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό $\Delta E°$ του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση:

$$Mg(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2{,}37\ V$$

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$

ΛΥΣΗ

Χωρίζουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής με βάση την οποία λειτουργεί το γαλβανικό στοιχείο σε δύο ημιαντιδράσεις:

$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^o_{οξειδ} = -(-2,37\ V)$

$2Ag^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s)$ $\quad E^o_{αναγ} = 0,80\ V$

και $\Delta E^o = E^o_{οξειδ} + E^o_{αναγ} = 2,37\ V + 0,80\ V = 3,17\ V$

Εφαρμογή

Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό $\Delta E°$ του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αντίδραση:

$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$

αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$ $\quad E° = -0,28\ V$

$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$ $\quad E° = -0,25\ V$

($\Delta E°$ = +0,03 V)

2.2 Πρότυπο δυναμικό και εφαρμογές

Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου $E°$
Δυναμικό οξείδωσης -Δυναμικό αναγωγής

Το πρότυπο δυναμικό μιας ημιαντίδρασης αναγωγής ή μιας ημιαντίδρασης οξείδωσης δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά με ένα βολτόμετρο. Είναι προφανές ότι είναι αδύνατο σ' ένα γαλβανικό στοιχείο να λαμβάνει χώρα μία μόνο ημιαντίδραση. Για να μετρηθεί λοιπόν το δυναμικό μιας ημιαντίδρασης πρέπει να πάρουμε ως βάση το δυναμικό μιας άλλης, πρότυπης ημιαντίδρασης.

Μπορούμε να ορίσουμε ως ***ημιαντίδραση αναφοράς,*** της οποίας το πρότυπο δυναμικό $E°$ θεωρείται ίσο με μηδέν, την ημιαντίδραση :

$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E° = 0$

Το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $\quad E°_{αναγ.}$

ονομάζεται ***πρότυπο δυναμικό αναγωγής***.

Το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E°_{οξειδ.}$

ονομάζεται ***πρότυπο δυναμικό οξείδωσης***.

Προφανώς ισχύει η σχέση: $E°_{οξειδ.} = -E°_{αναγ.}$

• Όταν θέλουμε να μετρήσουμε το υψόμετρο που βρίσκεται ένας τόπος ορίζουμε αυθαίρετα ότι η επιφάνεια της θάλασσας έχει υψόμετρο h = 0 m και με βάση αυτό λέμε ότι η πλατεία Ομονοίας έχει h = 30 m, η κορυφή του Ολύμπου έχει h = 2917 m και ορισμένες περιοχές στο Ν. Φάληρο έχουν h = - 2 m γιατί βρίσκονται χαμηλότερα από την επιφάνεια της θάλασσας.

• Προσέξτε δύο σημεία :Την αντιστροφή του πρόσημου του δυναμικού με την αλλαγή της φοράς της ημιαντίδρασης και την μη αλλαγή της τιμής του αν η ημιαντίδραση πολλαπλασιαστεί επί κάποιο αριθμό

Μέτρηση E° ημιαντίδρασης

Αν για παράδειγμα, θέλουμε να υπολογίσουμε το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης (πρότυπο δυναμικό οξείδωσης):

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-,$$

τότε με κατάλληλη διάταξη (βλέπε σχήμα 2.5) μετράμε σε πρότυπη κατάσταση την ηλεκτρεγερτική δύναμη του γαλβανικού στοιχείου που αντιστοιχεί στην αντίδραση:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Στην προκειμένη περίπτωση βρίσκουμε 0,76 V και επειδή γνωρίζουμε πειραματικά ότι η παραπάνω αντίδραση είναι αυθόρμητη, έχουμε:

$\Delta E^\circ = +0{,}76$ V

Αναλύοντας την αντίδραση σε δύο ημιαντιδράσεις:

οξείδωση: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ_{\text{οξειδ.}}$

αναγωγή: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2^\circ(g)$ $\quad E^\circ_{\text{αναγ.}} = 0$

και επειδή $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ.}} + E^\circ_{\text{αναγ.}}$ καταλήγουμε

$E^\circ_{\text{οξειδ.}} = \Delta E^\circ - E^\circ_{\text{αναγ.}} = 0{,}76 \text{ V} - 0 = +0{,}76$ V.

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε τα κανονικά δυναμικά και άλλων ημιαντιδράσεων και έτσι καταλήγουμε σ' ένα πίνακα κανονικών δυναμικών ημιστοιχείων (βλέπε πίνακα 2.1).

Τελικά ορίζουμε:

Πρότυπο Δυναμικό Ημιστοιχείου ή Ηλεκτροδίου (E°) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του υδρογόνου, σε πρότυπη κατάσταση (P = 1 atm, θ = 25 °C, c =1M).

Πρότυπο Δυναμικό Στοιχείου (ΔΕ°) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, σε πρότυπη κατάσταση (P = 1 atm, θ = 25 °C, c = 1 M) και ισούται με το άθροισμα του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που οξειδώνεται και του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που ανάγεται, δηλαδή έχουμε:

$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξείδωσης}} + E^\circ_{\text{αναγωγής}}$

• Το πρότυπο δυναμικό μιας ημιαντίδρασης δε μεταβάλλεται αν αλλάξουμε τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης. Δηλαδή οι δύο ημιαντιδράσεις:

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

$2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2e^-$

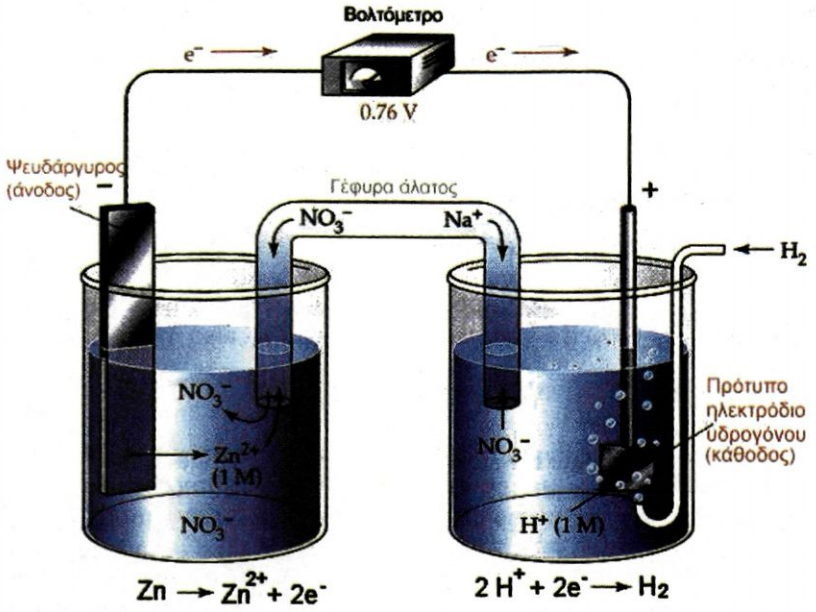
έχουν το ίδιο: $E^\circ_{\text{οξειδ.}} = -0{,}77$ V

Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Για να μετρήσουμε το ΔE° της αντίδρασης:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη διάταξη του σχήματος 2.5

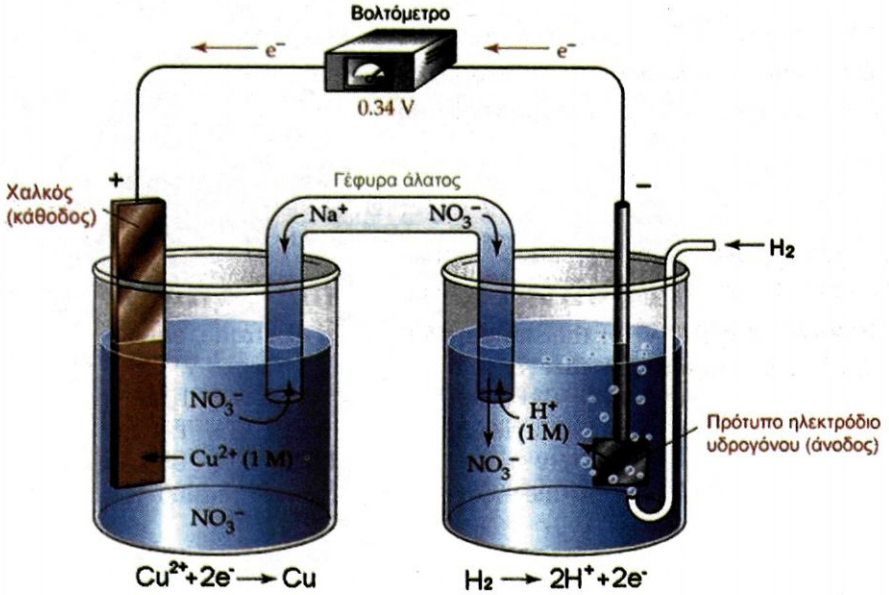


ΣΧΗΜΑ 2.5 Διάταξη για τον υπολογισμό του E° της ημιαντίδρασης Zn/Zn^{2+}.

Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να μετρήσουμε το ΔE° της αντίδρασης

$$Cu(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g),$$

χρησιμοποιώντας τη διάταξη του σχήματος 2.6.



ΣΧΗΜΑ 2.6 Διάταξη για τον υπολογισμό του E° της ημιαντίδρασης Cu / Cu^{2+}.

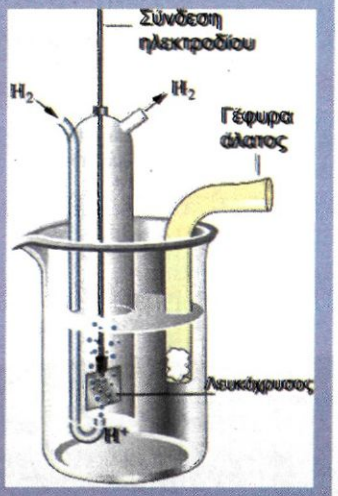
Στα σχήματα 2.4 και 2.5 βλέπουμε ότι ως κάθοδος ή ως άνοδος χρησιμοποιείται το λεγόμενο «πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου». Αυτό αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου βυθισμένο σε ένα διάλυμα HCl 1 M. Αέριο υδρογόνο υπό πίεση 1 atm διαβιβάζεται στην επιφάνεια του

λευκόχρυσου, όπως φαίνεται παραπλεύρως. Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου δεν είναι τόσο εύχρηστο και γι' αυτό χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα ηλεκτρόδια των οποίων έχει μετρηθεί το δυναμικό αναγωγής σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου π.χ. ηλεκτρόδιο καλομέλανος ή ηλεκτρόδιο Ag | AgCl

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας 2.1 με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E^o) οξειδωτικών σωμάτων. Ο ίδιος ο πίνακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν πίνακας πρότυπων δυναμικών οξείδωσης αναγωγικών σωμάτων γιατί όπως είπαμε $E^o_{οξειδ} = -E^o_{αναγωγ}$ δηλαδή, όταν:

$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$ $\quad E^o_{αναγωγ} = -0{,}76$ V , τότε

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^o_{οξειδ} = 0{,}76$ V.



Ηλεκτρόδιο υδρογόνου, όπου επικρατεί ισορροπία:
$2\,H^+(aq) \rightleftharpoons H_2(g)$

Συμπεράσματα από τον πίνακα των E^o

α. Ισχύς οξειδωτικής ουσίας

- *Θετική τιμή του $E^o_{αναγ.}$ σημαίνει ότι η «οξειδωτική μορφή», δηλαδή η μορφή με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $H^+(aq)$.*
- *Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή $E^o_{αναγ.}$ μιας ουσίας, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι.*

(α) Δηλαδή, το F_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το Cl_2 γιατί:

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ $\quad E^o_{αναγ.} = +\,2{,}85$ V

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ $\quad E^o_{αναγ.} = +\,1{,}36$ V και $+\,2{,}85 > +\,1{,}36$

(β) Το MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον γιατί:

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad E^o = 1{,}5$ V

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad E^o = 1{,}33$ V και $1{,}5 > 1{,}33$

Είναι φανερό ότι τα παραπάνω συγκριτικά αποτελέσματα ισχύουν σε πρότυπη κατάσταση. Δηλαδή στην περίπτωση (β) όταν τα διαλύματα έχουν συγκέντρωση 1 M.

Στην ερώτηση ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, το διάλυμα $KMnO_4$ 0,1 M σε όξινο περιβάλλον ή το διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,5 M σε όξινο περιβάλλον, δεν μπορούμε να απαντήσουμε γιατί δε γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται το $E^o_{οξειδ.}$ με τη συγκέντρωση. Υπάρχει όμως μια εξίσωση που συσχετίζει το δυναμικό ενός ημιστοιχείου με τη συγκέντρωση των συστατικών του. Αυτή είναι η εξίσωση του Nernst. Η μελέτη της εξίσωσης αυτής του Nernst ξεπερνά τα όρια του διδακτικού αυτού βιβλίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

(Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αναφέρονται σε πρότυπη κατάσταση)

ΗΜΙΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	$E°$/V
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.93
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	−1.85
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0.31
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87

Ισχυρότερα αναγωγικά

Ισχυρότερα οξειδωτικά

β. Ισχύς αναγωγικής ουσίας

(α) Θετική τιμή του $E°_{\text{οξειδ}}$ σημαίνει ότι η «αναγωγική μορφή» είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το $H_2(g)$.

(β) Όσο μεγαλύτερη τιμή $E°_{\text{οξειδ.}}$ έχει μια ουσία, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό χαρακτήρα έχει.

Το Ba είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Mg γιατί έχουμε:

$Ba(s) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = +2{,}9$ V

$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = +2{,}37$ V $< 2{,}9$ V

Ο Sn^{2+} είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Fe^{2+} γιατί έχουμε:

$Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = -0{,}15$ V

$Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$ $\quad E° = -0{,}771$ V $< -0{,}15$ V

Τέλος, με βάση τους πίνακες των πρότυπων δυναμικών αναγωγής και οξείδωσης, προκύπτει η σειρά οξειδωτικής ισχύος των αμετάλλων και η αντίστοιχη σειρά αναγωγικής ισχύος των μετάλλων.

Σειρά οξειδωτικής ισχύος αμετάλλων: F_2, Cl_2, Br_2, I_2, S.

Σειρά αναγωγικής ισχύος μετάλλων: K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Παράδειγμα 2.3

Ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, ο Au^{3+} ή το $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αν δε διευκρινίζεται κάτω από ποιες συνθήκες βρίσκονται τα οξειδωτικά/ αναγωγικά σώματα, τότε θεωρούμε ότι έχουμε πρότυπη κατάσταση, δηλαδή, συγκέντρωση ιόντων1 M και θερμοκρασία 25°C. Κατόπιν τούτου, μπορούμε να συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των οξειδωτικών που δόθηκαν στην άσκηση, από τον πίνακα 4.1.

$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$ $\quad E_1°_{\text{αναγ.}} = +1{,}50$ V

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad E_2°_{\text{αναγ.}} = +1{,}33$ V

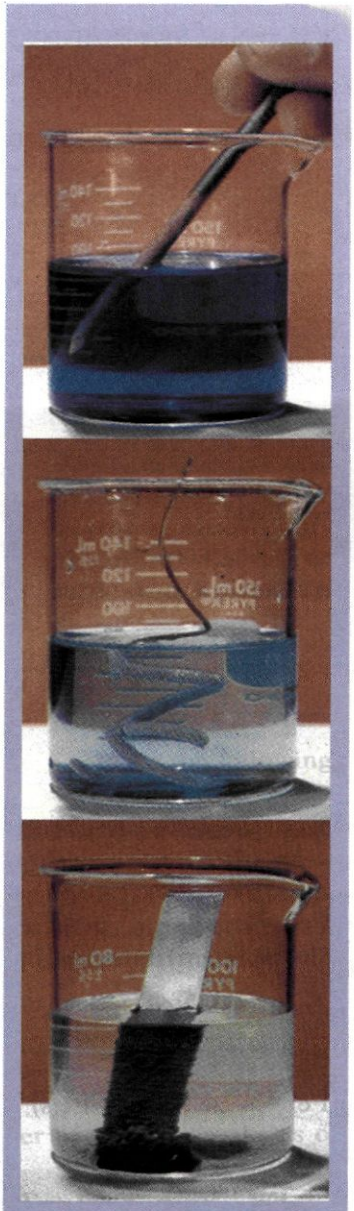
και επειδή $E_1° > E_2°$, ο Au^{3+} είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $Cr_2O_7^{2-}$

Παράδειγμα 2.4

Ποιο είναι ισχυρότερο αναγωγικό, το $Ca(s)$ ή ο $Zn(s)$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά οξείδωσης των αναγωγικών που δόθηκαν στην άσκηση από τον πίνακα 2.1



α. Σιδερένιο καρφί σε διάλυμα $CuSO_4$ καλύπτεται με καστανοκόκκινο στρώμα Cu, λόγω της αντίδρασης:
$Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$
β. Σύρμα Cu σε διάλυμα $AgNO_3$ καλύπτεται με στρώμα Ag, ενώ το διάλυμα χρωματίζεται μπλε, λόγω της διάλυσης του Cu:
$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
γ. Φύλλο Zn σε διάλυμα $PbNO_3$ καλύπτεται με στρώμα Pb, λόγω της αντίδρασης:
$Zn(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(aq)$.

$Ca(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2e^-$, $E^0_{1,\text{οξειδ}} = 2{,}87$ V

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$, $E^0_{2,\text{οξειδ}} = 0{,}76$ V

Και επειδή $E^0_{1,\text{οξειδ}} > E^0_{2,\text{οξειδ}}$ το Ca είναι ισχυρότερο αναγωγικό από τον Zn.

Εφαρμογή

Να γραφούν με τη σειρά αναγωγικής ισχύος τα ιόντα: Cl^-, Br^-, F^-, J^- βάζοντας πρώτο το ισχυρότερο αναγωγικό (συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής).

Εφαρμογή

Να γραφούν με τη σειρά οξειδωτικής ισχύος τα ιόντα: Ba^{2+}, Au^{3+}, Zn^{2+}, H^{1+}, Ag^{+1} βάζοντας πρώτα το ισχυρότερο οξειδωτικό (συμβουλευτείτε τον πίνακα των προτύπων δυναμικών αναγωγής).

γ. Πως προβλέπουμε αν γίνεται μία αντίδραση οξειδοαναγωγής

Αν μία αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει $\Delta E° > 0$, τότε αυτή εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά, με την προϋπόθεση ότι όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

Όσο προχωράει η αντίδραση και οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται, μεταβάλλεται και η τιμή του $\Delta E°$ και όταν γίνει $\Delta E = 0$, καταλήγουμε σε ισορροπία. Από την τελευταία αυτή παρατήρηση φαίνεται ότι το ΔE συσχετίζεται με την σταθερά ισορροπίας Kc της αντίδρασης.

Παράδειγμα 2.5

Αν σε διάλυμα έχουμε Sn^{2+}, Sn^{4+}, Fe^{2+} και Fe^{3+} το καθένα με συγκέντρωση 1 M (πρότυπη κατάσταση) προς ποια κατεύθυνση θα γίνει η αντίδραση; $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Υπολογίζουμε το $\Delta E°$ της αντίδρασης, όπως είναι γραμμένη, με βάση τις τιμές του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ $E°_{\text{οξειδ.}} = -0{,}15$ V

$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$ $E°_{\text{αναγ.}} = +0{,}771$ V

Οπότε για την αντίδραση $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ έχουμε,

$\Delta E° = E°_{\text{οξειδ.}} + E°_{\text{αναγ.}} = -0{,}15 \text{ V} + 0{,}771 \text{ V} = +0{,}621 \text{ V} > 0$

Επειδή $\Delta E° > 0$ η αντίδραση θα προχωρήσει προς τα δεξιά. Η τιμή του ΔE θα μεταβάλλεται όσο προχωράει η αντίδραση και αλλάζουν οι συγκεντρώσεις και όταν γίνει $\Delta E = 0$ θα επέλθει χημική ισορροπία.

Εφαρμογή

Αν τα σώματα που συμμετέχουν στις αντιδράσεις βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις προχωράνε αυθόρμητα προς τα δεξιά;

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$10F^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5F_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(Τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων θα τα βρείτε από τους πίνακες)

2.3 Μπαταρίες

Εκατομμύρια μπαταρίες χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο στην Ελλάδα και δισεκατομμύρια σε όλο τον κόσμο. Χρησιμοποιούμε μπαταρίες για τα ραδιόφωνα, για τις κινητές τηλεοράσεις, για τα ρολόγια, για τους φακούς, για τα αυτοκίνητα κλπ.

Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα γαλβανικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά (ο θετικός πόλος του ενός συνδέεται με τον αρνητικό πόλο του άλλου). Η μπαταρία παρουσιάζει δυναμικό ίσο με το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών των γαλβανικών στοιχείων.

Παρόλο που θεωρητικά μπαταρίες μπορούν να κατασκευαστούν από μια μεγάλη ποικιλία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, λίγες από αυτές τις αντιδράσεις έχουν βρει εφαρμογή στη δημιουργία μπαταριών.
Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

1. Μπαταρίες πρώτου είδους (primary)

Είναι γαλβανικά στοιχεία που παράγουν ενέργεια, λόγω της αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής δράσης των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτά. Όταν η αυθόρμητη αυτή αντίδραση μεταξύ των ουσιών φτάσει σε ισορροπία, η μπαταρία αχρηστεύεται και δεν μπορεί να επαναλειτουργήσει. Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές είναι μιας χρήσεως, μη αντιστρεπτές. Τέτοιες μπαταρίες είναι:

(α) Το ***στοιχείο Daniell*** που έχουμε ήδη περιγράψει και στηρίζεται στην αυθόρμητη αντίδραση:
$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

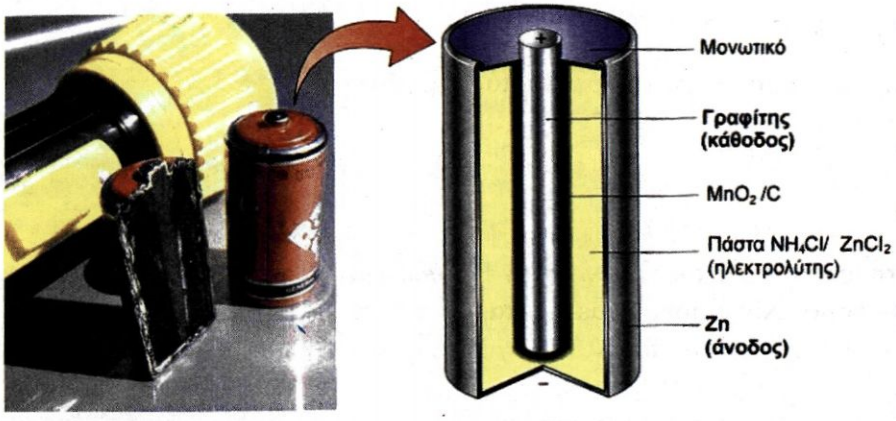
(β) Τα ***ξηρά στοιχεία*** τα οποία δεν περιέχουν διάλυμα, όπως στην περίπτωση του στοιχείου ***Daniell*** (υγρά στοιχεία), αλλά το υγρό έχει αντικατασταθεί από μία «πάστα». Χαρακτηριστικό παράδειγμα ξηρού στοιχείου είναι το ***στοιχείο Leclanché,*** που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ραδιόφωνα, ρολόγια, φωτογραφικές μηχανές κλπ. Αυτό αποτελείται από ένα δοχείο από Zn, που αποτελεί την άνοδο (δηλαδή τον αρνητικό πόλο) και από μια ράβδο από γραφίτη σε επαφή με MnO_2 που αποτελεί την κάθοδο (θετικό πόλο). Ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα χρησιμοποιείται μίγμα $ZnCl_2$ και NH_4Cl σε νερό, ροφημένο σε άμυλο, ώστε ν' αποκτήσει στερεή υφή (πάστα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι πολύπλοκες, αλλά μπορούμε να τις απλοποιήσουμε στις εξής:

Άνοδος (αρνητικός πόλος –οξείδωση): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Κάθοδος (θετικός πόλος-αναγωγή):

$$2MnO_2 + 2NH_4^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(g) + H_2O(l)$$



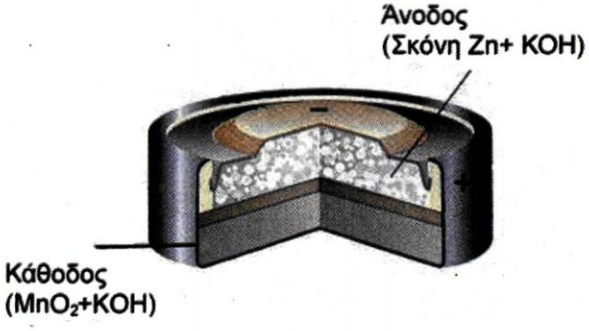
ΣΧΗΜΑ 2.7 Leclanché ξηρό στοιχείο.

Οι ***αλκαλικές μπαταρίες*** είναι παρόμοιες με αυτές του Lechanché με τη διαφορά ότι αντί για τον όξινο ηλεκτρολύτη NH_4Cl χρησιμοποιείται ο αλκαλικός KOH. Κατ' αυτό τον τρόπο η μπαταρία αποκτά καλύτερη απόδοση ακόμα και σε ξηρές ή υγρές συνθήκες. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

Άνοδος(-) οξείδωση: $Zn(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2e^-$

Κάθοδος (+) αναγωγή:

$$2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2OH^-(aq)$$



ΣΧΗΜΑ 2.8 Αλκαλική μπαταρία.

2. Μπαταρίες δευτέρου είδους (secondary cell)

Οι μπαταρίες αυτού του τύπου αρχικά ***φορτίζονται***, ώστε να μετατραπούν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα. Οι νέες αυτές ουσίες μπορούν να δώσουν πάλι τις αρχικές, μετατρέποντας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (***εκφόρτιση***). Στη συνέχεια η μπαταρία ξαναφορτίζεται κ.ο.κ. Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές, σε αντίθεση με τις μπαταρίες πρώτου είδους, είναι αντιστρεπτές.

Ο πλέον κοινός τύπος αυτών των μπαταριών είναι οι συσσωρευτές μολύβδου, οι οποίες αποτελούνται από ηλεκτρόδια Pb και PbO_2 εμβαπτισμένα σε διάλυμα H_2SO_4 20%. Οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως στα αυτοκίνητα και η φόρτιση τους γίνεται από ηλεκτρική ενέργεια που δημιουργείται από την κίνηση του αυτοκινήτου μέσω γεννήτριας (δυναμό ή alternator).

Κατά την διαδικασία της ***φόρτισης***, όπου ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική, συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:

κάθοδος (-)αναγωγή : $\overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb^o(s) + SO_4^{2-}(aq)$

άνοδος (+) οξείδωση:

$$\overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2H_2O \rightarrow Pb\ O_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-}(aq) + 2e^-$$

Τα σώματα Pb και PbO_2 που δημιουργήθηκαν κατά τη φόρτιση μπορούν μέσα στο διάλυμα να αντιδράσουν αυθόρμητα και να ελευθερωθεί χημική ενέργεια που μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Αυτά συμβαίνουν κατά την ***εκφόρτιση.***

άνοδος (-)οξείδωση: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow \overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2e^-$

κάθοδος (+) αναγωγή:

$$\overset{4+}{Pb}O_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow \overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2H_2O(l)$$

Η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής κατά την εκφόρτιση είναι:
$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

3. Μπαταρίες καυσίμου (fuel cells)

Οι μπαταρίες καυσίμου είναι γαλβανικά στοιχεία, όπου ένα από τ' αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ. CH_4 ή H_2. Τα αντιδρώντα δε περιέχονται στο στοιχείο αλλά διαβιβάζονται συνεχώς, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10 Στην περίπτωση που καύσιμο είναι το H_2 η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

η οποία χωρίζεται στις δύο ημιαντιδράσεις

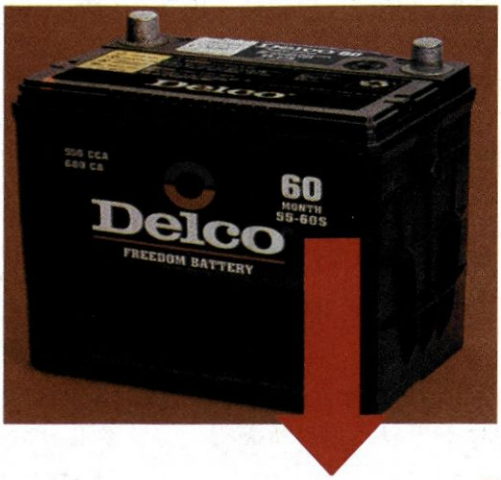
άνοδος (-)οξείδωση : $2H_2^o(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4\ H_2O(l) + 4e^-$

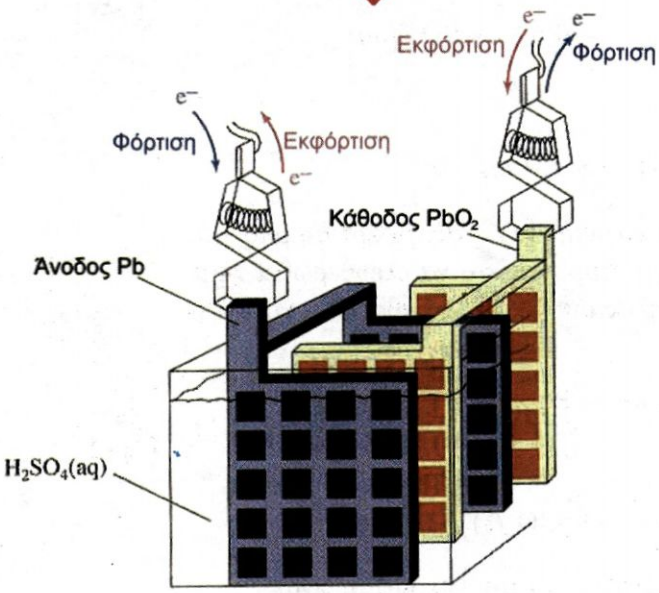
κάθοδος (+) αναγωγή : $O^o{}_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4\overset{2-}{O}H^-$

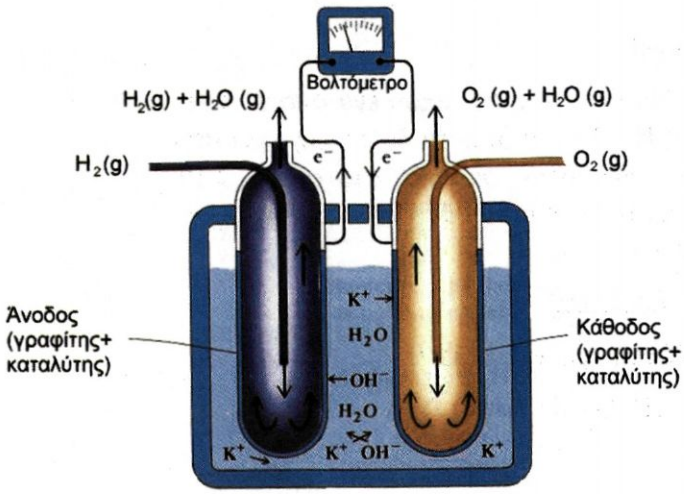
• **Ζώα - μπαταρίες** Υπάρχουν ζωικοί οργανισμοί που δημιουργούν ηλεκτρική ενέργεια από αντιδράσεις που συντελούνται στον οργανισμό τους. Στο ζώο electrophorus electicus το κεφάλι λειτουργεί ως κάθοδος και η ουρά ως άνοδος. Αντίθετα, στο σαλάχι που είναι ψάρι, στο κεφάλι συντελείται η οξείδωση άρα είναι άνοδος και στην ουρά η αναγωγή όπου αντιστοιχεί η κάθοδος.

• Γεννήτρια: μηχανή που μετατρέπει την κινητική ενέργεια σε ηλεκτρική.

Αυτού του τύπου μπαταρία χρησιμοποιείται στα διαστημόπλοια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το νερό που σχηματίζεται χρησιμοποιείται ως πόσιμο από τους αστροναύτες.







Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι μπαταρίες νικελίου - καδμίου (Ni–Cd γνωστές και σαν *Nicad*. Αποτελούνται από άνοδο Cd και κάθοδο από NiO(OH) , ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται KOH . Κατά την εκφόρτιση, δεξιά και την φόρτιση ,αριστερά , γίνονται οι αντιδράσεις:

$$Cd + 2\,OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^-$$

$$NiO(OH) + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$$

ΣΧΗΜΑ 2.9 Συσσωρευτής μολύβδου.

ΣΧΗΜΑ 2.10 Μπαταρία καυσίμου.

Γνωρίζεις ότι.....

Μεγίστη ταχύτητα: 90 kmh^{-1} Επιτάχυνση: 0-50 km h^{-1} σε 9s Αυτονομία: 8 h

Το ηλεκτρικό αυτοκίνητο

Από τις αρχές της δεκαετίας του '70 άρχισε μια συστηματική προσπάθεια σε κυβερνητικό αλλά και σε ιδιωτικό επίπεδο σε πολλές χώρες για την κατασκευή των «υπερμπαταριών» ("superbatteries"), μια και αυτές μπορούσαν να αποτελέσουν μία απάντηση στη μεγάλη ενεργειακή κρίση που είχε εκδηλωθεί. Η έρευνα για την «υπερμπαταρία» είχε την βάση της σε δύο δεδομένα. Το ένα ήταν η τιμή του πετρελαίου, για την οποία η πρόβλεψη έλεγε ότι θα αύξανε συνεχώς και συνεπώς τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα θα ήταν ανταγωνίσιμα με τα κλασικού τύπου βενζινοκίνητα. Η άλλη ήταν η άποψη, ότι οι μπαταρίες μολύβδου - θειικού οξέος, οι οποίες επί σειρά ετών κυριαρχούν στην παγκόσμια αγορά σαν οι, σχεδόν, μόνες επαναφορτιζόμενες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, δεν ήσαν επαρκείς για την νέα γενιά των ηλεκτρικών αυτοκινήτων.

Με βάση το σκεπτικό αυτό καταστρώθηκαν φιλόδοξα σχέδια. Στις ΗΠΑ η κυβέρνηση είχε ανακοινώσει το σχεδιασμό και την παραγωγή ενός «στόλου» από περισσότερα από 500 ηλεκτρικά αυτοκίνητα, που θα λειτουργούσαν με «υπερμπαταρίες», για τις αρχές της δεκαετίας του '80. Μία από τις μεγαλύτερες αυτοκινητοβιομηχανίες στον κόσμο η General Motors είχε ανακοινώσει την κυκλοφορία και εμπορική διάθεση ενός ηλεκτρικού αυτοκινήτου για «μέσα στην πόλη» γύρω στα μέσα του 1980.

Όμως, τα σχέδια αυτά σε γενικές γραμμές δεν υλοποιήθηκαν τουλάχιστον με τους ρυθμούς και την έκταση που είχαν προαγγελθεί. Ο κύριος λόγος γι' αυτό ήταν η σταθεροποίηση των τιμών του πετρελαίου στις αρχές του 1980. Μάλιστα μία παγκόσμια συγκράτηση των αναγκών σε πετρέλαιο τις κρατά έκτοτε σε σχετικά σταθερά επίπεδα. Χωρίς μία διαρκή αύξηση των τιμών του πετρελαίου το ηλεκτρικό αυτοκίνητο δεν γινόταν ανταγωνιστικό από άποψη κόστους με τα βενζινοκίνητα και μάλιστα μεγάλης ισχύος αυτοκίνητα .Κάποια πρόοδος στην κατασκευή «υπερμπαταριών» έγινε αλλά όχι σε κλίμακα τέτοια που να δικαιολογεί εμπορική έκρηξη και παραγωγή βιομηχανική.

Οι κλασσικές μπαταρίες μολύβδου - θειικού οξέος έχουν μία μέση ισχύ 30 βατώρια ανά χιλιόγραμμο βάρους τους (30 watt hr Kg^{-1}) και μία διάρκεια ζωής της τάξεως των 700 κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Ένα τυπικό ηλεκτρικό αυτοκίνητο 1700 Kg θα χρειάζεται με τα σημερινά δεδομένα μία μπαταρία μολύβδου - θειικού οξέος βάρους 500 Kg για να έχει μία αυτονομία 30 Km με σταθερή ταχύτητα 11 Km την ώρα. Επιδόσεις που το κάνουν σαφώς κατώτερο των συμβατικών αυτοκινήτων. Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην κατασκευή και παραγωγή «υπερμπαταριών» που θα δώσουν μεγαλύτερη αυτονομία με ταυτόχρονη μείωση του βάρους των μπαταριών κατά τουλάχιστον 50%.

Μία υποψήφια με αυτές τις προδιαγραφές ήταν η μπαταρία ψευδαργύρου - οξειδίου του νικελίου.

Το 1979 η GM παρουσίασε ένα πειραματικό μοντέλο τέτοιας μπαταρίας που είχε ισχύ 60 watt hr Kg^{-1}. Μία άλλη πρόταση χρησιμοποιεί τετηγμένο Na σαν άνοδο, ένα μίγμα τετηγμένου θείου και πολυθειούχου νατρίου σαν κάθοδο και ένα στερεό κεραμικό υλικό, το οποίο σημειωτέον είναι πολύ καλός αγωγός των Na^+, σαν αγωγό μεταξύ των ηλεκτροδίων. Μία τέτοια μπαταρία νατρίου - θείου που λειτουργεί στους 600 K πετυχαίνει ισχύ της τάξεως των 120 watt hr Kg^{-1}.

Η μεγαλύτερη δυσκολία τέτοιων συστημάτων είναι η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την λειτουργία τους. Το πρόβλημα ξεπεράστηκε με ένα σύστημα ψευδαργύρου - χλωρίου με ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη. Μία ασυνήθιστη τεχνική χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του χλωρίου κατά την φάση της φόρτισης της μπαταρίας. Το αέριο Cl_2 ψύχεται παρουσία νερού και σχηματίζει στερεούς υδρίτες - ένυδρες ενώσεις - χλωρίου. Για την εκφόρτιση άρα και λειτουργία το χλώριο που έχει ψυχθεί θερμαίνεται. Το χλώριο εξαερώνεται και μπορεί να πάρει μέρος στην αντίδραση.

Εξακολουθεί να είναι πιθανό οι δρόμοι της πόλης και οι αυτοκινητόδρομοι να γεμίσουν με αθόρυβα αντιρρυπαντικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα που θα χρησιμοποιούν βελτιωμένες τέτοιες «υπερμπαταρίες». Προς το παρόν, όμως, η οικονομική πραγματικότητα κάνει την μαζική παραγωγή του ηλεκτρικού αυτοκινήτου να μοιάζει με μακρινή προοπτική.

Ανακεφαλαίωση

1. Γαλβανικό στοιχείο ονομάζεται μια διάταξη με την οποία μετατρέπουμε την ενέργεια που ελευθερώνεται από μια αυθόρμητη χημική αντίδραση σε ηλεκτρική ενέργεια.

2. Άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση και κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.

3. Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ιόντων μεταξύ των δύο ημιστοιχείων, ώστε να κλείσει το κύκλωμα.

4. Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου ΔE ονομάζεται η διαφορά στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

5. Τα γαλβανικά στοιχεία λειτουργούν με βάση αυθόρμητες αντιδράσεις που γίνονται σε πρότυπη κατάσταση έχουν $\Delta E^\circ > 0$.

6. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1$ M.

7. Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου ή ηλεκτροδίου E° είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του H_2 σε πρότυπη κατάσταση.

8. Ορίζουμε ως ημιαντίδραση αναφοράς της οποίας το πρότυπο δυναμικό ισούται με 0 ($E^\circ=0$), την ημιαντίδραση $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

9. Για την αναγωγή $\Sigma^{+x} + xe^- \rightarrow \Sigma$ μετράμε το πρότυπο δυναμικό αναγωγής $E^\circ_{\text{αναγ}}$ και αν αυτό έχει $E^\circ_{\text{αναγ}}>0$, τότε το Σ^{+x} είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το H^+.

10. Για την οξείδωση $M \rightarrow M^{+y} + ye^-$ μετράμε το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ και αν αυτό έχει $E^\circ_{\text{οξειδ}}>0$, τότε το M είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το H_2.

11. Μεταξύ δύο αναγωγικών, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει μεγαλύτερο δυναμικό οξείδωσης και μεταξύ δύο οξειδωτικών, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής.

12. Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μια οξείδωση που έχει $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ και μια αναγωγή που έχει $E^\circ_{\text{αναγ}}$. Η ΔE° του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αντίδραση αυτή της οξειδοαναγωγής είναι $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ}} + E^\circ_{\text{αναγ}}$.

13. Σε πρότυπη κατάσταση, αν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει $\Delta E^\circ>0$, τότε αυτή εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά.

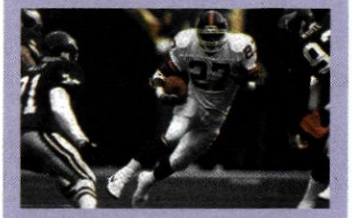
14. Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα γαλβανικά στοιχεία συνδεδεμένα στη σειρά.

15. Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

α. Πρώτου είδους: Παράγουν ενέργεια λόγω της αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτές. Τέτοιες μπαταρίες είναι (i) Το στοιχείο Daniell και (ii) τα ξηρά στοιχεία.

β. Δεύτερου είδους: Οι μπαταρίες αυτές αρχικά φορτίζονται για να μετατραπούν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα και μετά την αυθόρμητη αντίδραση (εκφόρτιση) δεν αχρηστεύονται, όπως οι μπαταρίες πρώτου είδους, αλλά ξαναφορτίζονται.

γ. Μπαταρίες καυσίμου: Στις μπαταρίες αυτές ένα από τα αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ. H_2, οπότε το προϊόν της αυθόρμητης αντίδρασης είναι το νερό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο.



Λέξεις - κλειδιά

Γαλβανικό στοιχείο	Πρότυπο δυναμικό στοιχείου
Ημιαντίδραση οξείδωσης	Δυναμικό οξείδωσης
Ημιαντίδραση αναγωγής	Δυναμικό αναγωγής
Ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο	Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου
Ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος	Μπαταρία
Άνοδος – Οξείδωση	Ξηρά στοιχεία
Κάθοδος – Αναγωγή	Φόρτιση – εκφόρτιση
Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου	Μπαταρίες καυσίμου

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι γαλβανικό στοιχείο;

2. Τι ρόλο παίζει στο γαλβανικό στοιχείο ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος;

3. Πώς συμβολίζεται το γαλβανικό στοιχείο που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$;

4. Τι ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου;

5. Πώς υπολογίζεται το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης της ημιαντίδρασης: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$;

6. Ποια είναι η ημιαντίδραση αναφοράς της οποίας θεωρούμε $E^\circ=0$;

7. Πώς υπολογίζεται το πρότυπο δυναμικό στοιχείου που λειτουργεί με βάση μια συγκεκριμένη αντίδραση οξειδοαναγωγής;

8. Αν σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι $\Delta E^{\circ}=E^{\circ}_{\text{οξειδ}} + E^{\circ}_{\text{αναγ}} > 0$, τι συμπεραίνουμε;

9. Τι είναι μπαταρίες;

10. Τι γνωρίζετε για τις μπαταρίες πρώτου είδους;

11. Ποιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη φόρτιση των συσσωρευτών μολύβδου και ποιες κατά την εκφόρτιση;

12. Τι γνωρίζετε για τις μπαταρίες καυσίμου;

Ασκήσεις – Προβλήματα

13. Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Γαλβανικό στοιχείο ονομάζεται η διάταξη με την οποία μετατρέπουμε τη …… ενέργεια που ελευθερώνεται από μια …… αντίδραση οξειδοαναγωγής σε …… ενέργεια.

β. Άνοδος ονομάζεται το …… στο οποίο λαμβάνει χώρα …… .

γ. Κάθοδος ονομάζεται το …… στο οποίο λαμβάνει χώρα …… .

δ. Τα ηλεκτρόνια κινούνται στα γαλβανικά στοιχεία από την …… προς την …… .

ε. Η γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση …… μεταξύ των δύο ημιστοιχείων για να …… .

14. Αντιστοιχίστε κάθε όρο της πρώτης στήλης με το φαινόμενο που συμβαίνει σε αυτό και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

Κάθοδος	Χημική ενέργεια σε ηλεκτρική
Άνοδος	Αναγωγή
Γαλβανικό στοιχείο	Ηλεκτρική ενέργεια σε χημική
Ηλεκτρόλυση	Οξείδωση

15. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.

β. Κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση.

γ. Στα γαλβανικά στοιχεία τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο.

δ. Κατά την ηλεκτρόλυση προσφέρουμε ηλεκτρική ενέργεια για να πραγματοποιηθούν μη αυθόρμητες αντιδράσεις.

ε. Κατά τη λειτουργία γαλβανικού στοιχείου χημική ενέργεια που ελευθερώνεται από αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια.

* **16.** Να αντιστοιχίσετε την αναγωγή που λαμβάνει χώρα και αναγράφεται στην πρώτη στήλη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το οξειδωτικό και αναφέρονται στη δεύτερη στήλη.

Αναγωγή	Αριθμός e^-
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	1
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	2
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$	6
BrO^-	5

17. Να γραφούν με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:
α. Οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον.
β. Οξείδωση O_2^{2-} σε O_2 από $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον.
γ. Οξείδωση S^{2-} σε S^0 από Cl_2.

18. Να γραφούν με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:
α. Οξείδωση Sn^{2+} σε Sn^{4+} από $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον.
β. Οξείδωση Hg σε Hg^{2+} από MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον.
γ. Οξείδωση I^{-1} σε I_2^0 από F_2.

19. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ηλεκτρόδιο Mg βυθισμένο σε διάλυμα $Mg(NO_3)_2$ 1 M και ηλεκτρόδιο Ag βυθισμένο σε διάλυμα $AgNO_3$ 1 M.
α. Υπολογίστε το πρότυπο δυναμικό $\Delta E°$ του στοιχείου.
β. Αναφέρατε ποιο ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος και ποιο ως κάθοδος.
γ. Να γίνει συμβολισμός του γαλβανικού στοιχείου.
Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2{,}37\ V$$

$$Ag^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$

+3,17 V

20. Με βάση τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των ακολούθων ημιαντιδράσεων:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\ V$$

$$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s) \qquad E° = -0{,}28\ V$$

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E° = -0{,}25\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = +0{,}34\ V$$

$$Ag^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$

Να βρείτε ποιο είναι το πρότυπο δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων που λειτουργούν με βάση τις αντιδράσεις

$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$

$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

$Zn(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

+1,1 V, +0,03 V, +0,46 V, +1,56 V

*

21. Το πρότυπο δυναμικό $\Delta E°$ του στοιχείου

$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s)$

είναι $\Delta E° = +1,5$ V. Αν το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης $A^{2+}(\alpha q) \rightarrow A(s) + 2e^-$ είναι $E°_{\alpha\nu\alpha\gamma} = 1,2$ V, να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης:

$B^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow B(s)$

+2,7 V

22. Με βάση τις πληροφορίες του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής, να βρείτε ποιο είναι το πιο αναγωγικό από τα στοιχεία: Co, Fe, H_2, Zn, Al.

23. Με βάση τις πληροφορίες του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής να βρείτε πιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό:

ο $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$

ή ο $2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$

24. Γνωρίζοντας την ακόλουθη σειρά αναγωγικής ισχύος:

K, Mg, H_2, Cu,

να αντιστοιχίσετε σε κάθε ημιαντίδραση της πρώτης στήλης το πρότυπο δυναμικό οξείδωσής της που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

$K(s) \rightarrow K^+(aq) + e^-$	+ 2,37 V
$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	- 0,34 V
$H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$	+ 2,93 V
$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	0

25. Δίνεται η ακόλουθη σειρά οξειδωτική ισχύος των αλογόνων

F_2, Cl_2, Br_2, I_2

Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ημιαντίδραση της πρώτης στήλης το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+ 1,07 V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+ 2,87 V
$Br_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+ 1,36 V
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+ 0,35 V

26. Ποιο από τα αλογόνα μπορεί να οξειδώσει τον $Ag(s)$ σε $Ag^+(aq)$ σε πρότυπη κατάσταση; Να συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής

27. Αν όλα τα σώματα βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση θα λάβει χώρα η αντίδραση:

$$2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2$$

Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}77\ V$$

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq) \qquad E° = +0{,}53\ V$$

28. Μπορεί ο $Sn(s)$ να προκαλέσει αναγωγή σε $Zn^{2+}(aq)$ αν όλα τα σώματα βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση; Να συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής.

Γενικά προβλήματα

***29.** α) Το Βανάδιο έχει ατομικό αριθμό 23 και έχει το σύμβολο V. Γιατί το V έχει πολλούς διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης;

β) Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής ορισμένων αναγωγών ιόντων Βαναδίου είναι τα εξής:

$$V^{5+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{4+}(aq) \qquad E° = +1{,}0\ V$$

$$V^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{3+}(aq) \qquad E° = +0{,}36\ V$$

$$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq) \qquad E° = -0{,}25\ V$$

$$V^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow V(s) \qquad E° = -1{,}2\ V$$

Ποιες από τις παραπάνω αναγωγές μπορούν να γίνουν από το στοιχείο Zn που έχει πρότυπο δυναμικό αναγωγής:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\ V$$

30. Με βάση τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής που αναγράφονται στο σχετικό πίνακα, να προβλέψετε τι θα συμβεί αν προσθέσουμε $Br_2(l)$ σε διάλυμα που περιέχει NaCl και NaI στους 25 °C. Θεωρούμε ότι όλες οι ουσίες βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

***31.** Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των 4 ημιαντιδράσεων:

$$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s) \qquad E° = -0{,}14\ V$$

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}77\ V$$

$$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}92\ V$$

$$\tfrac{1}{2}Br_2(l) + e^- \longrightarrow Br^-(aq) \qquad E° = +1{,}07\ V$$

όλα εκτός από το I_2

Με βάση αυτές τις τιμές προβλέψτε ποιες από τις επόμενες αντιδράσεις θα λάβουν χώρα αν όλα τα σώματα είναι σε πρότυπη κατάσταση.

1. $Sn + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$
2. $2Fe^{2+}(aq) + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$
3. $2Br^{-}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Br_2(l) + Sn(s)$
4. $2Fe^{2+}(aq) + Br_2(l) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2Br^{-}(aq)$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

15. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Σ, ε. Σ

23. ο Hg^{2+}

27. ναι

28. όχι

29. ναι, ναι, ναι, όχι

30. οξειδώνει μόνο τα $I^{-1} \rightarrow I_2$

31. ναι, ναι, όχι, ναι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

1-16. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

17.

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5\left[Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-\right]$$
$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$3\left[O^{2-} \longrightarrow O_2 + 2e^-\right]$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3O_2^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2 + 7H_2O$$

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$
$$S^{2-} \longrightarrow S^0 + 2e^-$$
$$Cl_2 + S^{2-} \longrightarrow 2Cl^- + S^0$$

18.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$3\left[Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-\right]$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + Sn^{4+} + 7H_2O$$

$$2\left[MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O\right]$$
$$5\left[Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2e^-\right]$$
$$5Hg + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Hg^{2+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$$
$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$
$$F_2 + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2F^-$$

19. α. $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \quad E^\circ_{\alpha\nu} = +0{,}80\ V$

$Mg^0 \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad E^\circ_{\alpha\nu} = +2{,}37\ V$

$Mg^0 + 2Ag^+ \longrightarrow Mg^{2+} + 2Ag \quad \Delta E = (2{,}37 + 0{,}8)\ V = 3{,}17\ V$

Το ηλεκτρόδιο Mg λειτουργεί ως άνοδος και του Ag ως κάθοδος.

Το γαλβανικό στοιχείο συμβολίζεται:

$Mg(s) \mid Mg^{2+}(aq) \mid\mid Ag^+(aq) \mid Ag(s)$

20. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad \Delta E^\circ = (0{,}76+0{,}34)V = 1{,}1\ V$

$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s) \quad \Delta E^\circ = (0{,}28-0{,}25)V = 0{,}03\ V$

$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \quad \Delta E^\circ = (-0{,}34+0{,}8)V = 0{,}46V$

$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) \quad \Delta E^\circ = (0{,}76+0{,}8)V = 1{,}56V$

Ενδεικτικά περιγράφουμε αναλυτικά πως βρίσκεται το ΔE° της πρώτης αντίδρασης:

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E = +0{,}76\ V$

$Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s) \qquad E = +0{,}34\ V$

$\Delta E^\circ = 0{,}76\ V + 0{,}34\ V = 1{,}1\ V$

21. Αναλύουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s)$

$A(s) \longrightarrow A^{2+}(aq) + 2e^- \quad E^\circ_{o\xi} = -1{,}2\ V$

$B^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow B(s) \quad E^\circ_{\alpha\nu} = x\ V$

$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s) \quad \Delta E^\circ = -1{,}2\ V + x\ V = 1{,}5\ V$

ή $x = 2{,}7$

22. Το πιο αναγωγικό είναι το Al, γιατί η ημιαντίδραση:

$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-$

έχει το μεγαλύτερο $E^\circ_{o\xi}$ από τις αντίστοιχες των άλλων μετάλλων.

23. Ισχυρότερο οξειδωτικό είναι ο $2Hg^{2+}$, γιατί η ημιαντίδραση:

$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{\ +}(aq)$

έχει μεγαλύτερο $E^{\circ}_{\alpha\nu\alpha\gamma}$ από την ημιαντίδραση:

$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$

24. Από τον πίνακα κανονικών δυναμικών βρίσκουμε:

$K(s) \longrightarrow K^+(aq) + e^- + 2{,}93\,V$

και με τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε τα άλλα κανονικά δυναμικά οξείδωσης.

25. Από τη σειρά οξειδωτικής ισχύος των αλογόνων φαίνεται ότι το μεγαλύτερο κανονικό δυναμικό αναγωγής θα αντιστοιχεί στο F_2 και με τη σειρά $Cl_2 - Br_2 - I_2$. Δηλαδή:
$F_2(g) + \ldots + 2{,}87$ V, $Cl_2(g) + \ldots + 1{,}36$ V, $Br_2(g) + \ldots + 1{,}07$ V, $I_2(s) + \ldots + 0{,}35$ V.

26. Από τον πίνακα κανονικών δυναμικών φαίνεται ότι η αντίδραση:

$X_2 + 2Ag(s) \longrightarrow 2Ag^+ + 2X^-$

έχει $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{οξ}} + E^{\circ}_{\text{αν}} > 0$, για F_2, Cl_2, Br_2, ενώ για το I_2 έχει $\Delta E^{\circ} < 0$.

27. Αναλύουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}$ $\quad E^{\circ}_{\text{αν}} = +0{,}77$ V

$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ $\quad E^{\circ}_{\text{οξ}} = -0{,}53$ V

$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$ $\quad \Delta E^{\circ} = +0{,}24$ V > 0

άρα η αντίδραση πραγματοποιείται.

28. Όχι, γιατί ο $Zn(s)$ είναι ισχυρότερο αναγωγικό από τον $Sn(s)$.

29. α. Γιατί είναι στοιχείο μετάπτωσης.
β. Από τα κανονικά δυναμικά είναι εύκολο να συμπεράνουμε ότι ο Zn μπορεί να κάνει όλες τις αναγωγές που αναφέρονται εκτός της τελευταίας.

30. Το Br_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μόνο από το I_2 και οξειδώνει τα I^- και δεν οξειδώνει τα Cl^-.

31. $Sn \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^-$ $E° = +0,14$ V

$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$ $E° = +0,92$ V

$Sn + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$ $\Delta E° = +1,06$ V > 0, πραγματοποιείται

$2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2e^-$ $E° = -0,77$ V

$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$ $E° = +0,92$ V

$2Fe^{2+}(aq) + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$

$\Delta E° = +0,15$ V > 0, πραγματοποιείται

$2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2e^-$ $E° = -1,07$ V

$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$ $E° = -0,14$ V

$2Fe^{2+}(aq) + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$

$\Delta E° = -1,21$ V < 0, δεν πραγματοποιείται

$2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2e^-$ $E° = -0,77$ V

$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$ $E° = +1,07$ V

$2Fe^{2+}(aq) + Br_2(l) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2Br^-(aq)$

$\Delta E° = +0,3$ V > 0, πραγματοποιείται

3

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

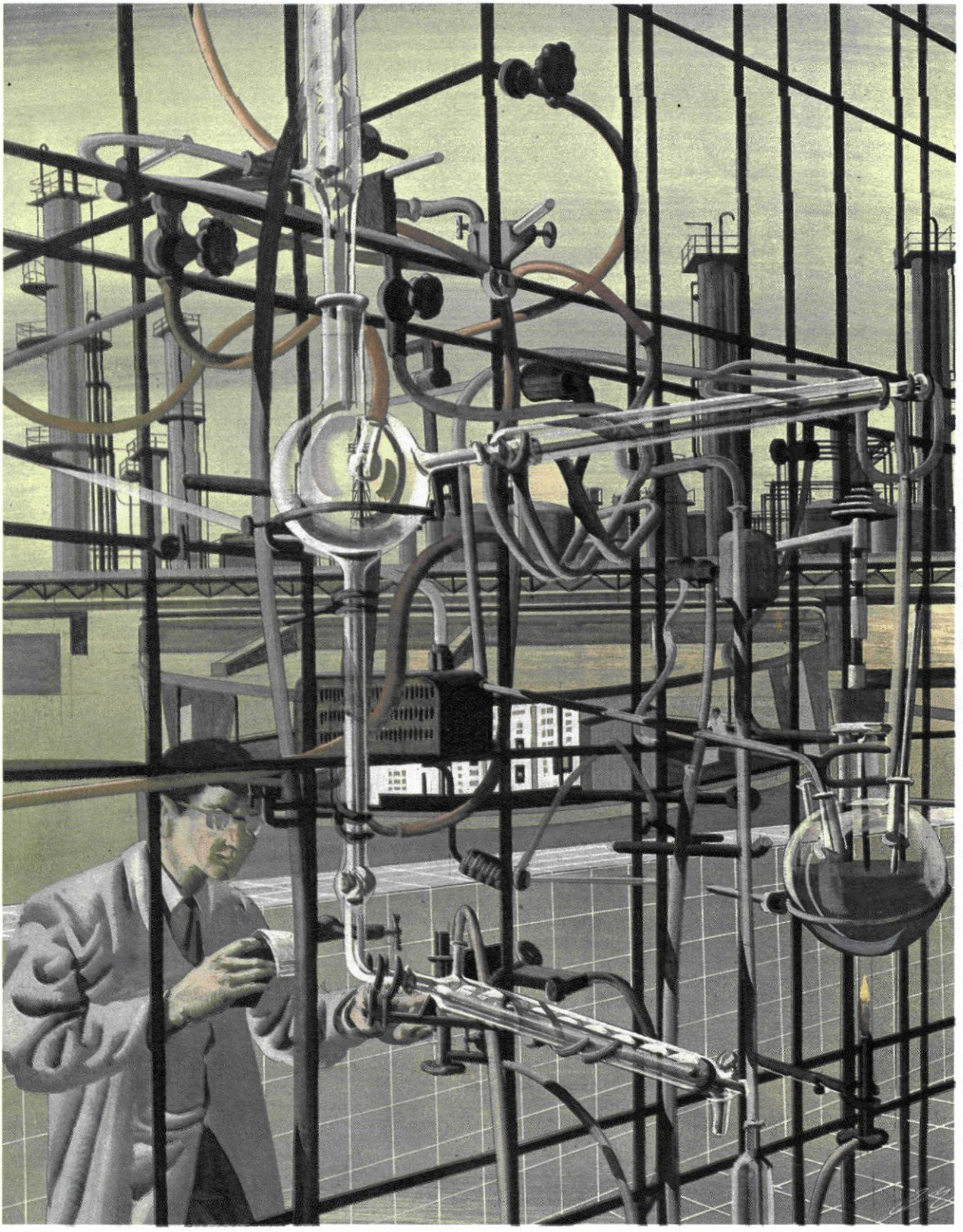
3.1 Στερεοϊσομέρεια (Ενάντιοστερεομέρεια και διαστερεομέρεια)
3.2 Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων
3.3 Οργανικές συνθέσεις. Διακρίσεις
Ερωτήσεις - προβλήματα

«Η Οργανική Χημεία σχεδόν με τρελαίνει. Μου φαίνεται ως ένα προϊστορικό τροπικό δάσος γεμάτο από τα πλέον αξιοσημείωτα πράγματα, μια φοβερή απέραντη ζούγκλα όπου κανείς δεν τολμά να μπει διότι δεν φαίνεται να υπάρχει έξοδος.»
Friedrich Wöhler, 1935

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι στερεοϊσομέρεια και να ταξινομείς αυτή σε κατηγορίες (εναντιοστερομέρεια και διαστερεομέρεια).
- Να αναφέρεις τι είναι εναντιοστερομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγήσεις τι είναι πολωμένο φως, πότε μια ένωση στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός και τι είναι ειδική στροφική ικανότητα. Να αναφέρεις ποιες είναι οι στερεοχημικές διατάξεις με το σύστημα R, S, να περιγράφεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των εναντιοστερεομερών και να ορίζεις τι είναι ρακεμικό μίγμα.
- Να αναφέρεις τι είναι διαστερεομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να βρίσκεις τον αριθμό των στερεοϊσομερών που έχει μια οργανική ένωση με ν ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να ξεχωρίζεις ποια εξ' αυτών είναι εναντιομερή ποια διαστερεομερή. Να περιγράφεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των διαστερεομερών και να ορίζεις τι είναι μεσομορφή.
- Να ορίζεις τι είναι γεωμετρική ισομέρεια στις άκυκλες οργανικές ενώσεις, να εξηγείς ποια είναι η βασική αιτία στην οποία οφείλεται και να δίνεις σχετικά παραδείγματα.
- Να ταξινομείς τις οργανικές αντιδράσεις και να διακρίνεις από ένα σύνολο αντιδράσεων ποιες είναι αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, πολυμερισμού, υποκατάστασης, οξειδοαναγωγής κλπ.
- Να γράφεις μια σειρά χημικών εξισώσεων που θεωρητικά οδηγεί στη σύνθεση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Να διακρίνεις διάφορες οργανικές ενώσεις με βάση τη χημικές και φυσικές τους ιδιότητες.



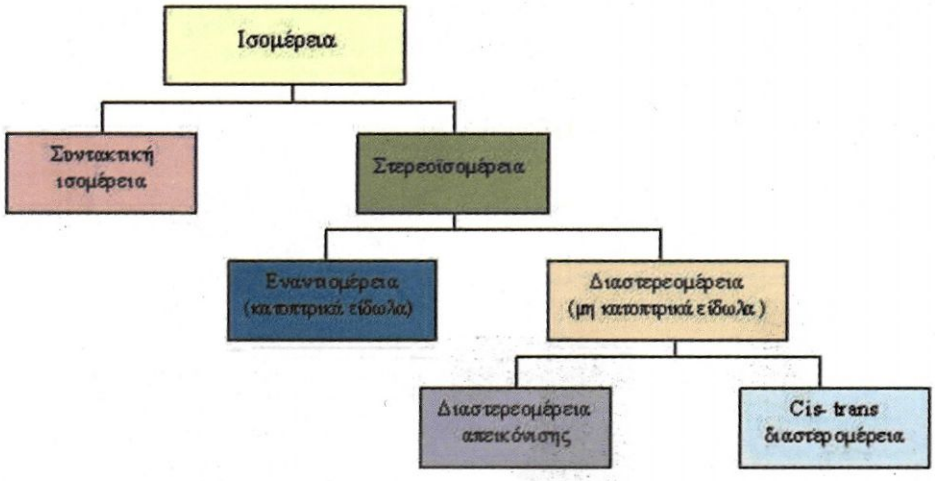
Η διαδικασία οργανικής σύνθεσης είναι πολύπλοκη. Πολλές φορές περιλαμβάνει δοκιμασίες σε πιλοτική κλίμακα (pilot plant), όπως φαίνεται στο σχήμα. Στο βάθος διακρίνεται η βιομηχανική μονάδα παραγωγής του προϊόντος, ενώ στο μέσο της εικόνας διακρίνεται η μονάδα ελέγχου της παραγωγής (χημείο).

3 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

3.1 Στερεοϊσομέρεια (εναντιοστερεομέρεια και διαστερεομέρεια)

Γενικά

Ισομέρεια έχουμε όταν δύο ή περισσότερες ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο έχουν διαφορές στις ιδιότητες τους (φυσικές και χημικές). Μια μορφή ισομέρειας είναι και η στερεοϊσομέρεια, όπου οι ισομερείς ενώσεις (στερεοϊσομερείς) έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετική στερεοχημική διάταξη. Η στερεοϊσομέρεια μπορεί να διακριθεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες την εναντιομέρεια και τη διαστερεομέρεια. Η γεωμετρική ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια), σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, εντάσσεται στη διαστερεομέρεια. Η παραπάνω διάκριση απεικονίζεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα:

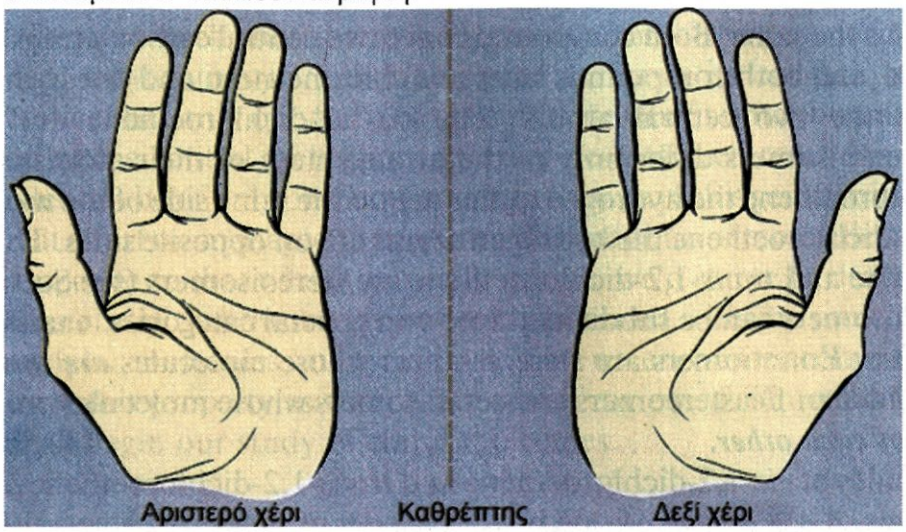


Εναντιομέρεια - Χειρόμορφα ή χειρικά μόρια

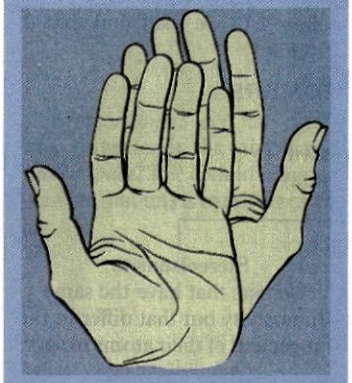
Αν πάρουμε για παράδειγμα το πλαστικό ομοίωμα της παλάμης ενός χεριού, μπορούμε χωρίς δυσκολία να πούμε αν η παλάμη αυτή ανήκει σε δεξί ή αριστερό χέρι. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δύο παλάμες μας δεν είναι με τον ίδιο τρόπο διαμορφωμένες στο χώρο, παρ' όλο που έχουν τον ίδιο αριθμό δακτύλων, τοποθετημένων με την ίδια ακριβώς σειρά. Γι' αυτό και το δεξί γάντι μπαίνει στο δεξί χέρι και αντίστοιχα το αριστερό γάντι στο αριστερό χέρι. Οι παλάμες μας, δηλαδή, παρ' όλο που δεν είναι απολύτως ίδιες, έχουν κάποια συγκεκριμένη σχέση μεταξύ τους.

Αν το δεξί χέρι πλησιάσει ένα επίπεδο καθρέφτη, το είδωλό του μέσα στον καθρέφτη θα είναι το αριστερό χέρι. Δηλαδή, η διάταξη των

δύο χεριών στο χώρο δεν είναι τυχαία, αλλά έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο σ' επίπεδο καθρέφτη.

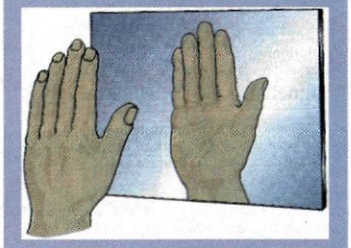


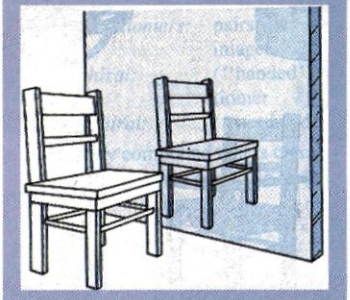
ΣΧΗΜΑ 3.1 Οι παλάμες των χεριών μας έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, χωρίς να συμπίπτουν μεταξύ τους.



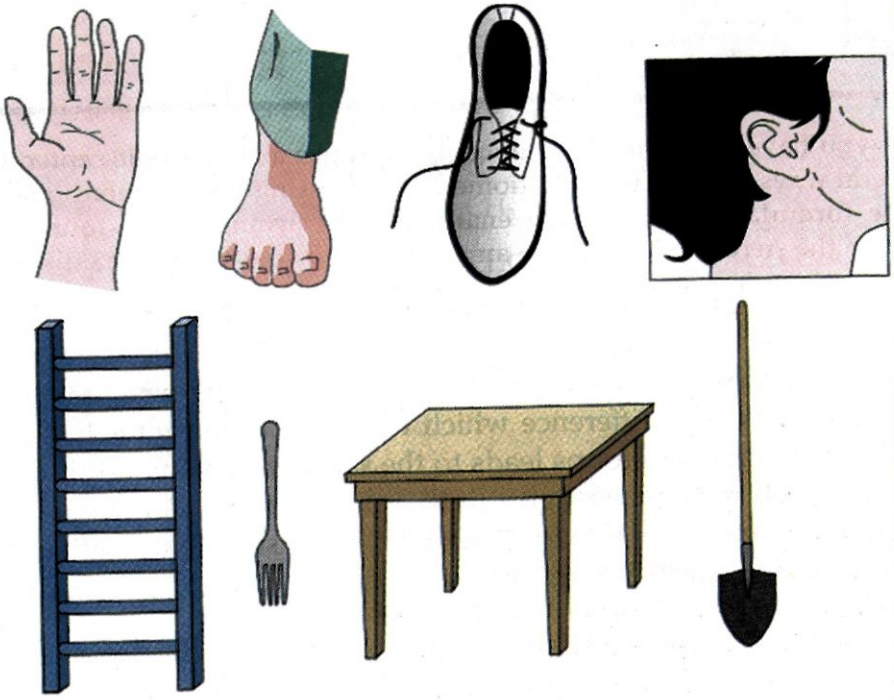
Το αριστερό χέρι δε ταυτίζεται με το δεξί (κατοπτρικό είδωλο) με υπέρθεση.

Υπάρχουν και άλλα αντικείμενα που παρουσιάζουν αυτή τη σχέση ειδώλου προς αντικείμενο π.χ. ένα ζευγάρι παπούτσια, ένα ζευγάρι βίδες με ανάποδες «βόλτες» κλπ. Τα σώματα αυτά ονομάζονται ***χειρόμορφα ή χειρικά***. Υπάρχουν βέβαια και αντικείμενα που δεν είναι χειρικά π.χ. μια σκάλα, ένα τραπέζι κλπ. (βλέπε σχήμα 3.2).





Τεστ χειρομορφίας. Αν το είδωλο είναι διαφορετικό από το αντικείμενο, τότε το σώμα είναι χειρικό (πχ παλάμη). Αν το είδωλο ταυτίζεται με το αντικείμενο (π.χ. καρέκλα) ,τότε το σώμα είναι μη χειρικό.



ΣΧΗΜΑ 3.2 Υπάρχουν αντικείμενα χειρικά (πάνω σειρά) και μη χειρικά (κάτω σειρά).

Αντίστοιχα, στη χημεία υπάρχουν μόρια χειρικά και μόρια μη χειρικά .

➢ *Χειρικά (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλα. Αυτό σημαίνει ότι μιας ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια.*

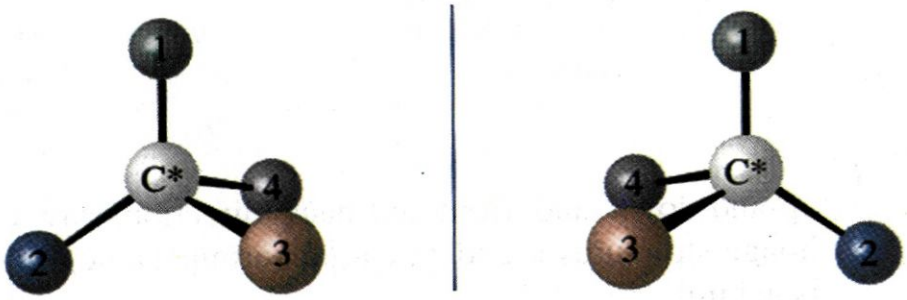
Μια ένωση χωρίς χειρικότητα δεν εμφανίζει εναντιομέρεια. Δηλαδή, η χειρικότητα αποτελεί την αναγκαία και ικανή συνθήκη για την ύπαρξη της εναντιομέρειας.

Μια ένωση για να παρουσιάζει εναντιομέρεια πρέπει να στερείται επιπέδου συμμετρίας. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως όταν στο μόριο της ένωσης περιέχεται τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικές ομάδες.

• Επίπεδο συμμετρίας αντικειμένου(μορίου) ονομάζεται το επίπεδο που χωρίζει το αντικείμενο (μόριο) με τέτοιο τρόπο, ώστε το μισό μόριο να αποτελεί ακριβές είδωλο του άλλου μισού.

➢ *Ένα άτομο άνθρακα το οποίο είναι συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικές ομάδες, αποτελεί ένα **ασύμμετρο ή στερεογονικό κέντρο** και συμβολίζεται με C*.*

Να ξεκαθαρίσουμε ότι η χειρομορφία είναι μια ιδιότητα που αφορά ολόκληρο το μόριο, ενώ το στερεογονικό κέντρο αποτελεί την αιτία της χειρομορφίας.



ΣΧΗΜΑ 3.3 Η παρουσία στερεογονικού κέντρου (ασύμμετρου κέντρου) στο μόριο μιας ένωσης οδηγεί σε δύο εναντιομερείς ενώσεις.

Παράδειγμα 3.1

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις έχουν στερεογονικό (ή ασύμμετρο) κέντρο. Όπου υπάρχει αυτό να σημειωθεί κατάλληλα.

α) 1-προπανόλη β) 2-βουτανόλη

γ) βουτανικό οξύ δ) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $CH_3CH_2CH_2OH$ Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα

β) $CH_3CH_2\overset{*}{C}HCH_3$ (με OH στο C*) Ο σημειωμένος C* είναι ασύμμετρος και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι -H, -OH, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$-

γ) $CH_3CH_2CH_2COOH$ Δεν έχει ασύμμετρο κέντρο άνθρακα

δ) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)COOH$ Ο σημειωμένος C* είναι ασύμμετρος και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι -H, $-CH_3$, -COOH, $-CH_2CH_3$-

Εφαρμογή

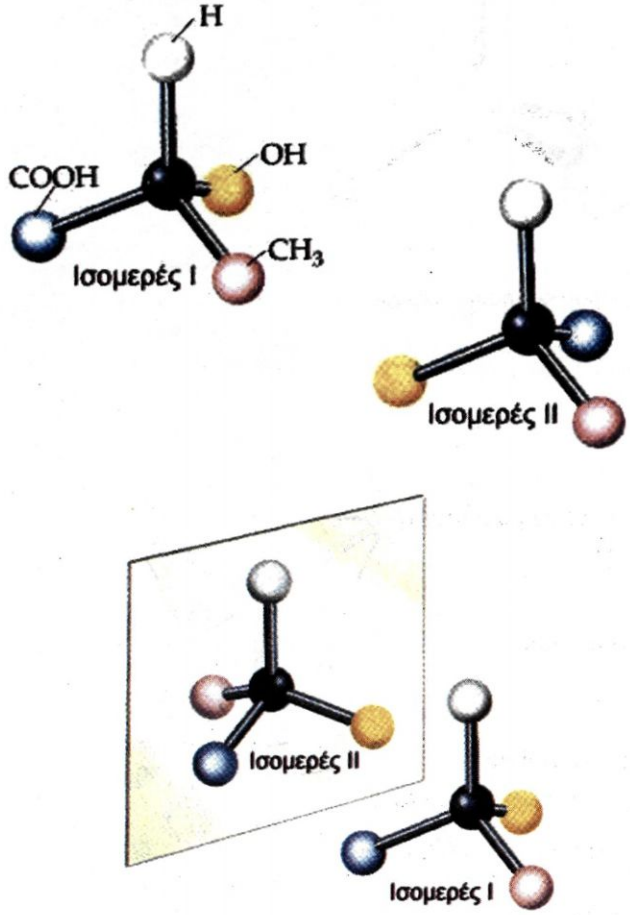
Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο κέντρο άνθρακα, όπου υπάρχει αυτό, να σημειωθεί κατάλληλα.

α) 1-χλωροβουτάνιο β) 2-βρωμοπεντάνιο

γ) 2-μεθυλοβουτανάλη δ) 1-εξένιο

Στερεοχημική απεικόνιση *R* και *S*

Όπως αναφέραμε, μια οργανική ένωση με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα (C *) έχει δύο στερεοϊσομερή. Ας πάρουμε για παράδειγμα το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ). Η ένωση αυτή, λόγω του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα που διαθέτει απαντά σε δύο μορφές (εναντιομερείς). Αυτό εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί με τη χρήση μοριακών μοντέλων, της μορφής που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4.



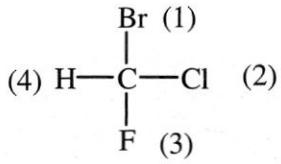
ΣΧΗΜΑ 3.4 Απεικόνιση εναντιομερών του γαλακτικού οξέος με μοριακά μοντέλα. Όπως φαίνεται οι ενώσεις αυτές έχουν σχέση αντικειμένου- κατοπτρικού ειδώλου, χωρίς να ταυτίζονται με υπέρθεση.

Γενικά, όμως, η απεικόνιση στερεοχημικών τύπων (***στερεοαπεικόνιση***) κατ' αυτό τον τρόπο δεν είναι εύκολη, ιδιαίτερα αν η ένωση είναι πολύπλοκη. Στη δεκαετία του '50, οι Cahn, Ingold και Prelog ανέπτυξαν μια μέθοδο για το τη στερεοαπεικόνιση μιας ένωσης. Η μέθοδος στηρίζεται σε ορισμένους κανόνες, με βάση τους οποίους οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα διατάσσονται με μια ορισμένη ***σειρά «προτεραιότητας»***. Με βάση τη διάταξη αυτή καθορίζεται η στερεοαπεικόνιση της ένωσης

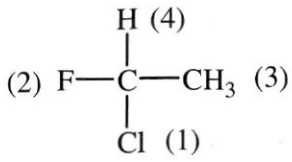
Ας πάρουμε για παράδειγμα το μόριο του βρωμοφθοροχλωρομεθανίου (CHFClBr). Στο μόριο αυτό, το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα συνδέεται με τέσσερα διαφορετικά άτομα: το H, το Br, το F και το Cl. Τα άτομα αυτά διατάσσονται σύμφωνα με τον εξής κανόνα:

1ος κανόνας προτεραιότητας των υποκαταστατών που συνδέονται με C*	**Το άτομο που συνδέεται με το C* και έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό κατατάσσεται πρώτο (1), ακολουθεί το (2) με τον αμέσως μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, το (3) με τον αμέσως μεγαλύτερο, ενώ το άτομο με το χαμηλότερο ατομικό αριθμό χαρακτηρίζεται τέταρτο (4).**

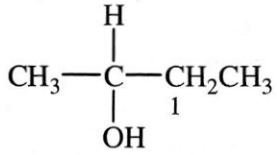
Έτσι, στην περίπτωσή μας, το Br (με ατομικό αριθμό 35) προηγείται όλων των άλλων, το Cl (με ατομικό αριθμό 17) προηγείται των υπόλοιπων δύο και το F (με ατομικό αριθμό 9) προηγείται του H (με ατομικό αριθμό 1). Έτσι, συμβολικά έχουμε: **Br > Cl > F > H**. Επιπλέον, ο υποκαταστάτης που προηγείται όλων των άλλων χαρακτηρίζεται 1, ο αμέσως επόμενος 2, ο άλλος 3, και αυτός με την ελάχιστη προτεραιότητα 4. Δηλαδή,



Ας δούμε τώρα ένα άλλο παράδειγμα: Στο μόριο του 1-φθορο-1-χλωροαιθανίου (CH_3CHFCl) υπάρχει μια διαφορά από το προηγούμενο παράδειγμα: ο ένας από τους τέσσερις υποκαταστάτες που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα δεν είναι άτομο, αλλά μια ομάδα ατόμων. Στην περίπτωση αυτή η σειρά προτεραιότητας καθορίζεται με βάση τους ***ατομικούς αριθμούς μόνο των ατόμων που συνδέονται άμεσα με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα.*** Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση, θα ενδιαφερθούμε μόνο για τον ατομικό αριθμό του άνθρακα που υπάρχει στο μεθύλιο, αφού αυτός είναι που συνδέεται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα. Η σειρά λοιπόν προτεραιότητας των υποκαταστατών είναι: **Cl > F > C (του -CH_3) > H**. Δηλαδή,

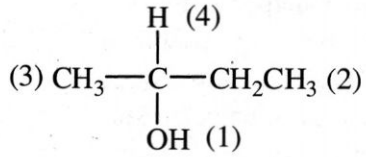


Στο μόριο, όμως, της 2-βουτανόλης ο πρώτος κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό της προτεραιότητας των υποκαταστατών. Γεννάται δηλαδή το ερώτημα, ποιος υποκαταστάτης προηγείται, το μεθύλιο ή το αιθύλιο;



Γενικά, όταν δύο (ή και περισσότερα) άτομα από αυτά που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα είναι όμοια, οπότε ο βασικός κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό προτεραιότητας των υποκαταστατών, εξετάζουμε τι συνδέεται άμεσα με το καθένα από αυτά τα όμοια άτομα. Στην περίπτωση της 2-βουτανόλης, ο άνθρακας του CH_3- συνδέεται με τρία άτομα υδρογόνου (H, H, H), ενώ ο άνθρακας-1 του CH_3CH_2- συνδέεται με ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα υδρογόνου (C, H, H). Η πρώτη τριάδα προκρίνεται της δεύτερης, επειδή ο ατομικός αριθμός του άνθρακα είναι μεγαλύτερος του H, γι'αυτό και το CH_3CH_2- προηγείται του CH_3-. Έτσι έχουμε:

O (του –OH) > C (του $-CH_2CH_3$) > C (του $-CH_3$) > H



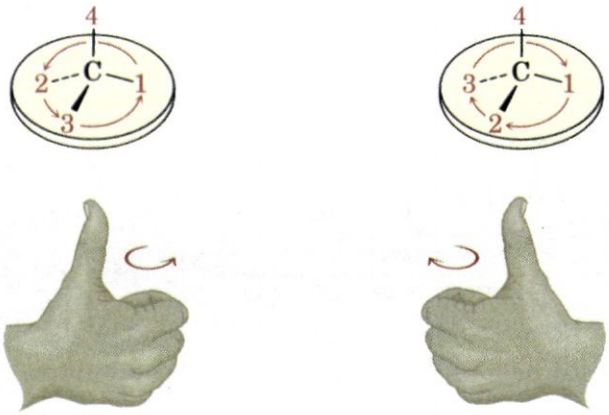
Συνοψίζοντας, έχουμε:

2ος κανόνας προτεραιότητας των υποκαταστατών που συνδέονται με C*	**Αν η σχετική προτεραιότητα δύο ομάδων δε μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τον κανόνα 1, τότε συγκρίνουμε τους ατομικούς αριθμούς των δεύτερων κατά σειρά ατόμων κάθε υποκαταστάτη. Αν είναι αναγκαίο συνεχίζουμε και στο τρίτο ή τέταρτο άτομο, ώσπου να καταλήξουμε σε κάποιο σημείο διαφοροποίησης.**

Προσδιορισμός απεικόνισης *R* και *S*

Έχοντας προσδιορίσει τη σειρά προτεραιότητας των τεσσάρων ομάδων του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, μπορούμε να απεικονίσουμε στερεοχημικά μια ένωση, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Προσανατολίζουμε το μόριο, ώστε ο υποκαταστάτης με τη μικρότερη προτεραιότητα (4) να βρεθεί στην πάνω θέση. Κρατάμε το ένα χέρι μας με τα δάχτυλα κλειστά, αλλά τον αντίχειρα τεντωμένο, ώστε να κατευθύνεται στον υποκαταστάτη με την ελάχιστη προτεραιότητα (4). Αν χρησιμοποιούμε το δεξί μας χέρι και τα δάχτυλα κλείνουν προς την κατεύθυνση των τριών ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1→2→3), τότε η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως *R* (από τη λατινική λέξη Rectus, δηλαδή δεξιό). Αν χρησιμοποιούμε το α-

ριστερό μας χέρι και τα δάχτυλα μας κλείνουν προς την κατεύθυνση των ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1→2→3) τότε, η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως *S* (από τη λατινική λέξη Sinister, δηλαδή αριστερό). Όλη αυτή η διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

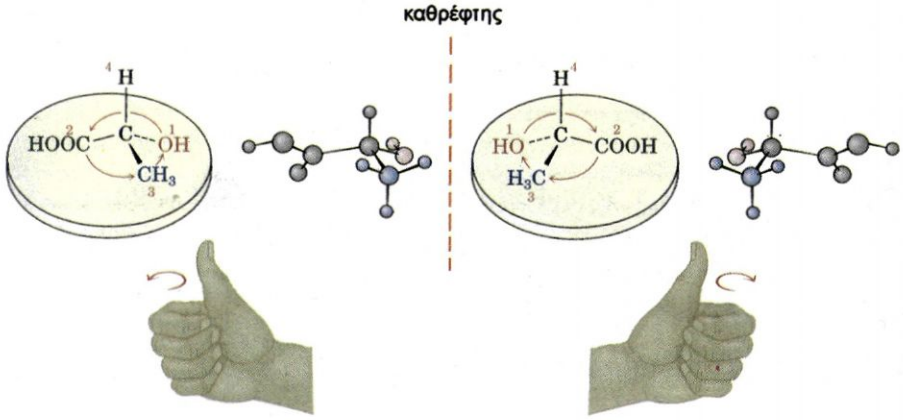


(α) Δεξί χέρι
Απεικόνιση *R*

(β) Αριστερό χέρι
Απεικόνιση *S*

ΣΧΗΜΑ 3.5 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης ενός χειρικού μορίου.

Παρακάτω δίνεται σχηματικά ο προσδιορισμός της στερεοαπεικόνισης των δύο εναντιομερών μορφών του γαλακτικού οξέος.



(*R*)-γαλακτικό οξύ
δεξί χέρι

(*S*)-γαλακτικό οξύ
αριστερό χέρι

ΣΧΗΜΑ 3.6 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης του γαλακτικού οξέος.

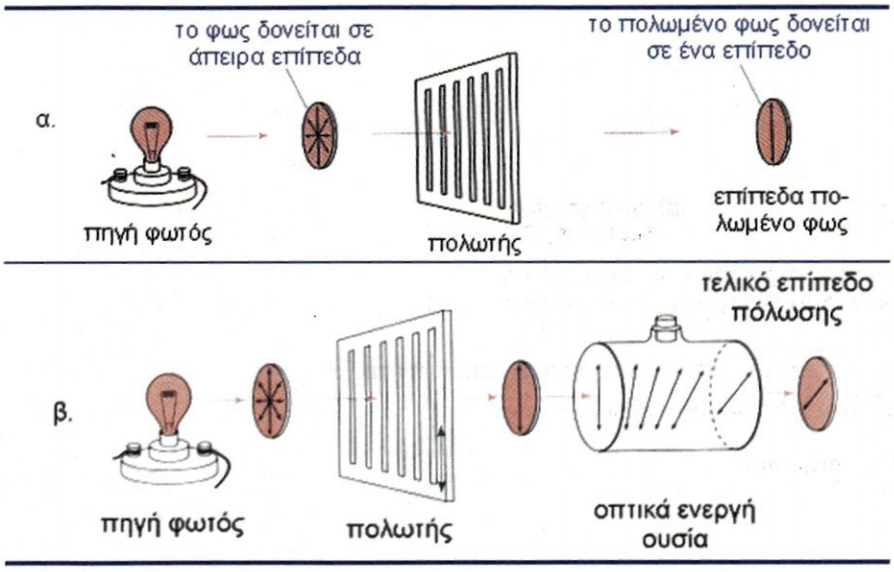
Ιδιότητες εναντιομερών - Στροφική ικανότητα - Ρακεμικά μίγματα

Τα εναντιομερή έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες (π.χ. το ίδιο σημείο ζέσεως, το ίδιο σημείο τήξεως, την ίδια διαλυτότητα). Διαφέρουν μόνο ως προς τη φορά στροφής του πολωμένου φωτός. Τι είναι όμως πολωμένο φως;

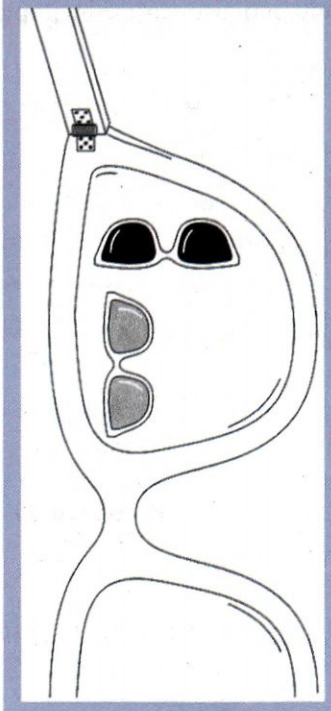
Το φως θεωρείται κύμα το οποίο δονείται σε απεριόριστο αριθμό επιπέδων που περνούν από τη γραμμή διάδοσης του.

➢ *Πολωμένο είναι το φως του οποίου οι ταλαντώσεις γίνονται μόνο σ' ένα από τα δυνατά επίπεδα που περνάει από τη γραμμή διάδοσής του.*

Το πολωμένο φως ονομάζεται και επίπεδα πολωμένο φως. Το κοινό φως μετατρέπεται σε επίπεδα πολωμένο φως αν διέλθει μέσα από ένα φακό Polaroid ή από πρίσμα Nicol.



ΣΧΗΜΑ 3.7
α. Μετατροπή κοινού φωτός σε επίπεδα πολωμένο φως.
β. η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός



Αν τα επίπεδα πόλωσης του φωτός είναι κάθετα μεταξύ τους, τότε το φως δεν περνάει σχεδόν καθόλου (όπως συμβαίνει στα γυαλιά ηλίου).

➢ *Οπτικά ενεργή ουσία είναι η ουσία που στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.*

➢ *Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες.*

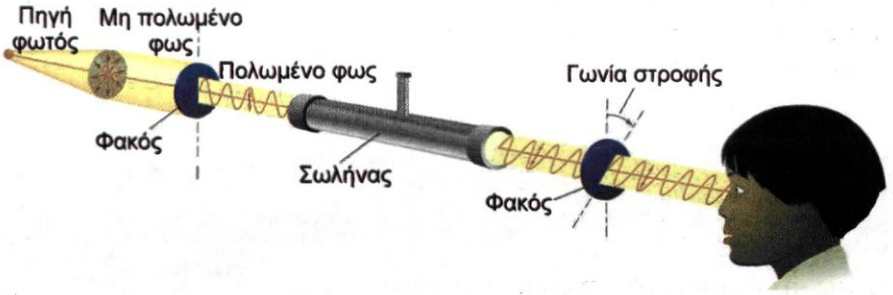
Τα εναντιομερή, δηλαδή, στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως κατά την ίδια απόλυτη τιμή, αλλά με αντίθετο σημείο στροφής. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με ένα (-). Δεν μπορούμε από τη στερεοχημική διάταξη να προβλέψουμε αν μια οπτικά ενεργή ένωση στρέφει δεξιά (+) ή αριστερά (-) το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Υπάρχουν ενώσεις *R* που είναι (+), οπότε οι αντίστοιχες *S* είναι (-), αλλά υπάρχουν και ενώσεις *R* που είναι (-), οπότε οι αντίστοιχες *S* είναι (+).

Η γωνία στροφής προσδιορίζεται πάντοτε πειραματικά.

➢ *Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.*

Πολωσίμετρο – Ειδική στροφική ικανότητα

Η μέτρηση της γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός γίνεται με ένα όργανο που λέγεται ***πολωσίμετρο.*** Το όργανο αυτό περιλαμβάνει μια πηγή φωτός, δύο φακούς Polaroid και μεταξύ των δύο φακών υπάρχει σωλήνας στον οποίο προσθέτουμε την προς εξέταση οπτικά ενεργό ουσία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 3.8 Σχηματική παρουσίαση ενός πολωσίμετρου. Η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.

Η γωνία στροφής, όπως μετριέται με το πολωσίμετρο, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της οπτικά ενεργής ουσίας καθώς και του μήκους της κυψελίδας στην οποία εισάγεται το δείγμα. Η γωνία στροφής εξαρτάται επίσης από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός και τη θερμοκρασία του εξεταζόμενου διαλύματος. Για συγκριτικούς λόγους χρησιμοποιείται η ειδική στροφή [α]. Κάθε οπτικά ενεργή ουσία έχει τη δική της χαρακτηριστική ***ειδική στροφική ικανότητα ή ειδική στροφή.***

Η ειδική στροφική ικανότητα μιας οπτικά ενεργούς ουσίας συμβολίζεται με $[\alpha]_{\lambda}^{T}$ όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μέτρηση και λ το μήκος κύματος του πολωμένου φωτός. Η ειδική στροφική ικανότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{a}{l \cdot c}$$

a: η μετρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής.
l: το μήκος του σωλήνα του πολωσιμέτρου που περιέχει το διάλυμα σε dm (στην πραγματικότητα είναι *ο αριθμός* των dm).
c: η συγκέντρωση του διαλύματος του δείγματος σε g/mL (στην πραγματικότητα είναι ο αριθμός των g/mL).

Παράδειγμα 3.2

Σε διάλυμα όγκου 10 ml περιέχονται 2 g οπτικά ενεργούς ουσίας και εισάγονται σε δοχείο πολωσιμέτρου μήκους 100 cm. Η παρατηρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής είναι + 13,4°. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας;

ΛΥΣΗ

$$\left.\begin{array}{l} a = +13{,}4^\circ \\ l = 100\ \text{cm} = 10\ \text{dm} \\ c = \dfrac{2\text{g}}{10\text{mL}} \end{array}\right\} \Longrightarrow [a] = \frac{a}{l \cdot c} = \frac{+13{,}4^\circ}{10 \cdot 0{,}2} = +6{,}7^\circ$$

Εφαρμογή

Διάλυμα οπτικά ενεργούς ουσίας (Α) έχει όγκο 50 mL και περιέχει 5 g ουσίας. Εισάγεται σε δοχείο πολωσιμέτρου που έχει μήκος 40 cm και κατά το πείραμα παρατηρείται στροφή του επιπέδου πόλωσης κατά –8,2°. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της Α;

(-32,8°)

Ενώσεις με 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C* - Διαστερεομέρεια

Είδαμε ότι αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο C*, τότε η ένωση αυτή μπορεί να έχει δύο στερεοϊσομερείς μορφές, που είναι οπτικοί αντίποδες. Οι ισομερείς αυτές ενώσεις ονομάζονται εναντιομερείς και η μία χαρακτηρίζεται *R* και η άλλη *S*.

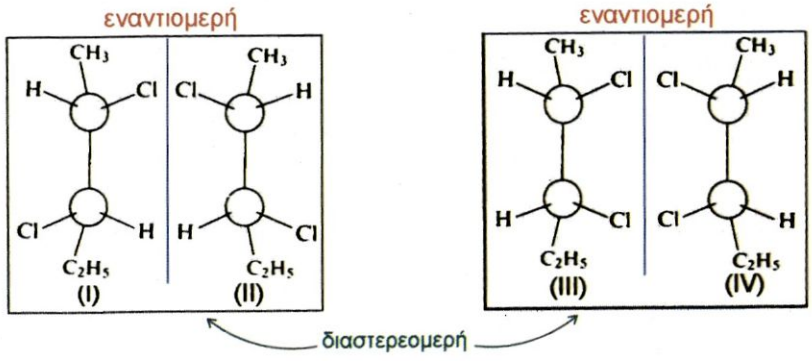
Όταν, όμως, στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C, σε πόσες στερεοϊσομερείς μορφές μπορεί να βρίσκεται η ένωση; Η απάντηση είναι:

- *Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν ν ασύμμετρα άτομα C*, ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ $2^ν$.*

Έτσι, αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 3 ασύμμετρα άτομα (C*), η ένωση αυτή μπορεί να βρίσκεται σε $2^3 = 8$ το πολύ στερεοϊσομερείς μορφές. Λέμε το πολύ, γιατί όπως θα δούμε στη συνέχεια σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να βρίσκεται σε λιγότερες από 8, π.χ. σε 7 ή 6, ποτέ όμως σε περισσότερες από οκτώ.

Ας θεωρήσουμε τώρα την ένωση 2,3-διχλωροπεντάνιο.

Η ένωση περιέχει στο μόριό της δύο ασύμμετρα άτομα C* και απαντά σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Προφανώς το ζεύγος I και II είναι εναντιομερή. Το ίδιο ισχύει για το ζεύγος III και IV. Τα υπόλοιπα ζεύγη, όπως το I και το III, δεν είναι εναντιομερή και χαρακτηρίζονται ως ***διαστερεομερή.***

Τα διαστερεομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε ορισμένα (ένα ή περισσότερα) ασύμμετρα κέντρα, ενώ σε ορισμένα άλλα ασύμμετρα κέντρα έχουν την ίδια στερεοαπεικόνιση. Αντίθετα, τα εναντιομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε όλα τα ασύμμετρα κέντρα.

➢ *Γενικά, όσες στερεομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους, χαρακτηρίζονται διαστερεομερείς. Δηλαδή, στερεομερή που δεν είναι κατοπτρικά είδωλα το ένα του άλλου ονομάζονται διαστερομερή.*

Οι διαστερεοϊσομερείς ενώσεις, αντίθετα από τις εναντιομερείς, έχουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες και αρκετές διαφορές στις χημικές. Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε:

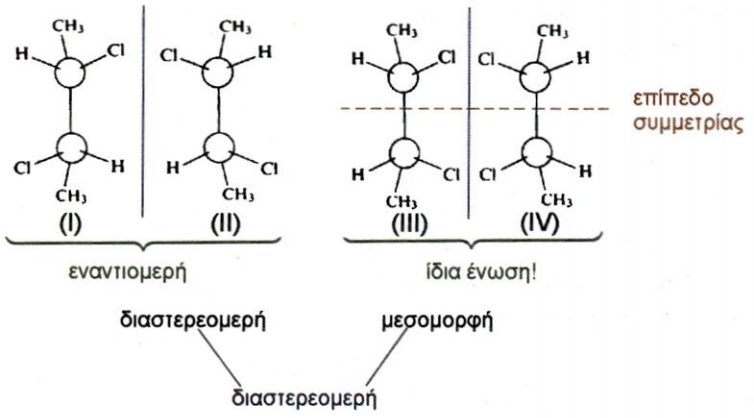
➢ *Αν δύο στερεοϊσομερείς ενώσεις είναι οπτικοί αντίποδες είναι εναντιομερείς, αν δεν είναι, είναι διαστερεοϊσομερείς.*

Μεσομορφή

Όταν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα C*, η ένωση αυτή δε βρίσκεται πάντοτε σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, μπορεί να βρίσκεται σε τρεις. Αυτό συμβαίνει όταν τα δύο ασύμμετρα άτομα C είναι ομοειδώς ασύμμετρα, δηλαδή, οι υποκαταστάτες του ενός είναι οι ίδιοι με τους υποκαταστάτες του άλλου.

Ας θεωρήσουμε το 2,3-διχλωροβουτάνιο

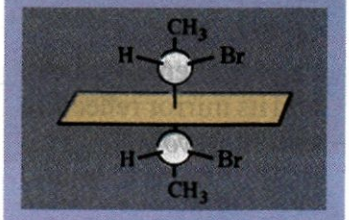
Η ένωση αυτή έχει τις παρακάτω τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές.



Οι δομές I και II χαρακτηρίζονται ως εναντιομερείς. Οι δομές III και IV συμπίπτουν, αφού το μόριο έχει επίπεδο συμμετρίας, άρα είναι μη χειρικό. Η τελευταία αυτή δομή είναι οπτικά ανενεργή και ονομάζεται μεσομορφή.

Δηλαδή, το 2,3-διχλωροβουτάνιο δεν εμφανίζεται σε τέσσερις, αλλά σε τρεις στερεοϊσομερείς μορφές.

Με την ίδια λογική, υπάρχουν ενώσεις με τρία ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C*, στις οποίες υπάρχουν τέτοια επίπεδα συμμετρίας, οπότε τα στερεοϊσομερή είναι λιγότερα από όσα προβλέπει ο τύπος 2^{ν}.



Εμφάνιση μεσομορφής, λόγω του εσωτερικού επιπέδου συμμετρίας στο μόριο της ένωσης.

Παράδειγμα 3.3

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

α. 2-βρωμοπεντάνιο

β. 2,3-διβρωμοπεντάνιο

γ. 2,4-διβρωμοπεντάνιο

δ. 3-βρωμοπεντάνιο

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. $CH_3\overset{*}{C}HCH_2CH_2CH_3$ (Br) — έχουμε ένα ασύμμετρο $\overset{*}{C}$, άρα στην ένωση αντιστοιχούν δύο στερεοχημικοί τύποι

β. $CH_3\overset{*}{C}H\overset{*}{C}HCH_2CH_3$ (Br, Br) — έχουμε δύο ασύμμετρα $\overset{*}{C}$, άρα $2^2 = 4$ στερεοϊσομερή

γ. $CH_3\overset{*}{C}HCH_2\overset{*}{C}HCH_3$ (Br, Br) — έχουμε δύο ομοειδώς ασύμμετρα άτομα $\overset{*}{C}$ με ίδιους υποκαταστάτες, άρα 3 στερεοϊσομερή.

δ. $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ (Br) — Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα, δεν παρουσιάζει στερεοϊσομέρεια, άρα η ένωση αυτή έχει μία μόνο στερεοδιάταξη.

Εφαρμογή

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

α. 2-πεντανόλη

β. 2,3-πεντανοδιόλη

γ. 2,4-διχλωροπεντάνιο

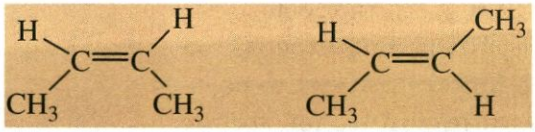
δ. 3-πεντανόλη

(α. 2, β. 4, γ. 3, δ.1)

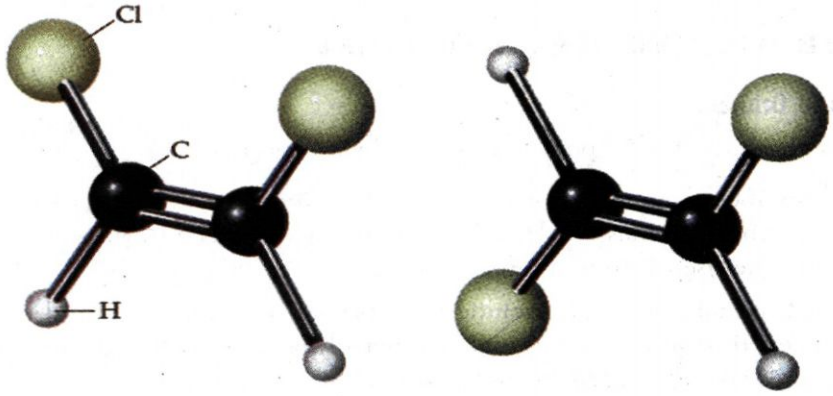
Γεωμετρική ισομέρεια

Όπως μάθαμε στο διπλό δεσμό (> C = C <) ο ένας δεσμός είναι *σ* (σίγμα) και ο άλλος *π* (πι). Ο *π* (πι) δεσμός εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή των ατόμων του άνθρακα γύρω από το διπλό δεσμό και αυτό αποτελεί τη βασική αιτία για την εμφάνιση στερεοϊσομέρειας. ***Η στερεοϊσομέρεια αυτής της μορφής προϋποθέτει την παρουσία σε κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού δύο διαφορετικών υποκαταστατών.***

Αν πάρουμε για παράδειγμα το 2-βουτένιο, αυτό εμφανίζεται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.



Η πρώτη μορφή όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) είναι από το ίδιο μέρος του επιπέδου, ονομάζεται cis και η άλλη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) δεν είναι από την ίδια πλευρά, ονομάζεται trans. Αυτή η περίπτωση στερεοϊσομέρειας ονομάζεται ***γεωμετρική*** και απαντά μόνο σε οργανικές ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό > C = C < εφ' όσον καθένα από τα άτομα του C συνδέεται με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες.

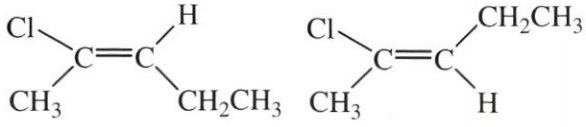


ΣΧΗΜΑ 3.9 Η γεωμετρική ισομέρεια με μοριακά μοντέλα. Αριστερά έχουμε το cis-1,2 διχλωροβουτένιο και δεξιά το trans -1,2 διχλωροβουτένιο.

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια, χωρίς όμως να μπορούν να χαρακτηριστούν οι ενώσεις ως cis και trans. Παράδειγμα φέρνουμε το 2-χλωρο-2-πεντένιο,

$$CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CHCH_2CH_3$$

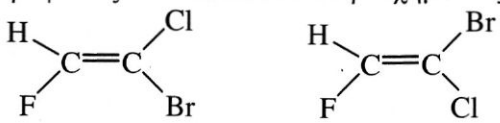
το οποίο εμφανίζει τα παρακάτω γεωμετρικά ισομερή.



Z και E στερεοχημική διάταξη

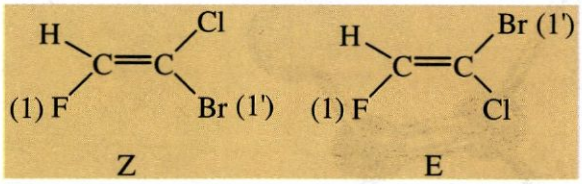
Z και Ε στερεοχημική διάταξη

Σήμερα υπάρχει ένας γενικότερος τρόπος χαρακτηρισμού των γεωμετρικά ισομερών ως Z ή E. Το 1-χλωρο-1-βρωμο-2-φθορο-αιθένιο CClBr = CHF προφανώς απαντά σε δύο στερεοχημικούς τύπους:



που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν cis, trans. Σήμερα, τα γεωμετρικά ισομερή τα διακρίνουμε σε Z και E, λαμβάνοντας υπ' όψη τη γνωστή σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών. Έτσι, χαρακτηρίζουμε ως 1, 2 και 1΄, 2΄ τους υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με κάθε άτομο C του διπλού δεσμού. Χαρακτηρίζουμε 1 τον υποκαταστάτη που έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, ανάμεσα στους δύο υποκαταστάτες του πρώτου άνθρακα του διπλού δεσμού, ($1^η$ προτεραιότητα) και 2 αυτόν με το μικρότερο ατομικό αριθμό ($2^η$ προτεραιότητα). Με την ίδια λογική, χαρακτηρίζουμε και τους υποκαταστάτες του άλλου ατόμου άνθρακα του διπλού δεσμού ως 1΄ και 2΄. Στο παραπάνω παράδειγμα έχουμε: 1 το $_9F$, 2 το H, 1΄ το $_{35}Br$, 2΄ το $_{17}Cl$.

Αν οι υποκαταστάτες 1 και 1΄ είναι στο ίδιο μέρος του επιπέδου, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως Z (από το Zusammen = μαζί στα Γερμανικά), ενώ αν βρίσκονται στην αντίθετη μεριά, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως E (από το Entgegen = αντίθετα στα Γερμανικά). Δηλαδή:



Παράδειγμα 3.4

Σε ποιο από τα ισομερή διχλωροαιθένια εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Τα διχλωροαιθένια είναι:

α. $CH_2 = CCl_2$ 1,1-διχλωροαιθένιο

β. CHCl = CHCl 1,2-διχλωροαιθένιο

Στο (α), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού δεν είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες, άρα δεν εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια.

Στο (β), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες και εμφανίζει γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

Εφαρμογή

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων με μοριακό τύπο C_5H_{10} και να σημειωθεί σε ποια ή σε ποιες δομές εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

3.2 Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί βασικά να γίνει με δύο διαφορετικούς τρόπους :

α. Με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης

Δύο είναι τα κύρια είδη μηχανισμών: οι μηχανισμοί μέσω ριζών και οι πολικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αναπτύσσονται στην αμέσως επόμενη ενότητα .

β. Με βάση το είδος της αντίδρασης

Εδώ μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες αντιδράσεων:

την προσθήκη, την απόσπαση, την υποκατάσταση, τον πολυμερισμό, την οξείδωση - αναγωγή και τις αντιδράσεις οξέων - βάσεων.

Για εκπαιδευτικούς λόγους θα ξεκινήσουμε από τη δεύτερη κατηγορία ταξινόμησης, που είναι και πιο κοντά στα δεδομένα της ύλης της Β΄ Λυκείου και έτσι θα μας δοθεί η ευκαιρία να φρεσκάρουμε τις γνώσεις της προηγούμενης τάξης. Να παρατηρήσουμε όμως, ότι μια οργανική αντίδραση μπορεί να ταξινομηθεί σε περισσότερες από μια κατηγορίες, όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω.

Αντιδράσεις προσθήκης

Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις προσθήκης είναι:

1. Προσθήκη στο διπλό δεσμό > C = C <

π.χ. $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2BrCH_2Br$

Γενικά, αν προσθέσουμε αλκένιο σε διάλυμα Br_2 σε τετραχλωράνθρακα, τότε το αλκένιο αντιδρά με το Br_2 και το διάλυμα του Br_2, από κόκκινο που είναι, αποχρωματίζεται. Ανάλογες αντιδράσεις προσθήκης με Br_2 δίνουν και άλλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Γενικότερα, η προσθήκη Br_2 αποτελεί ένα απλό εργαστηριακό έλεγχο της ακορεστότητας, καθώς η άμεση εξαφάνιση της κόκκινης χροιάς του Br_2 σημαίνει ότι η ένωση είναι ακόρεστη.

Κατά την προσθήκη HBr ή HOH ή HA στο προπένιο είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα

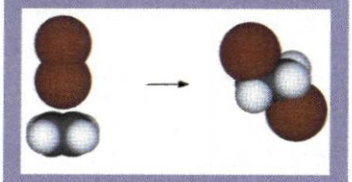
$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCH_3 \quad \text{κύριο προϊόν}$$

ή

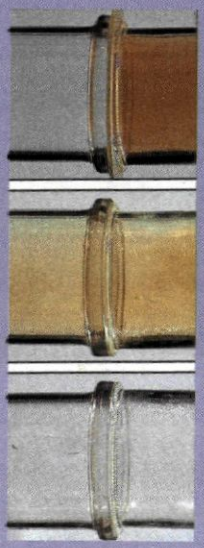
$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br$$

Το κύριο προϊόν, δηλαδή αυτό που σχηματίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από το άλλο, προβλέπεται από τον κανόνα του Markovnikov.

• Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι γενικά εξώθερμες αντιδράσεις ($\Delta H < 0$)

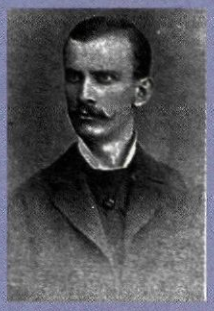


Εικονική παρουσίαση της αντίδρασης Br_2 με αιθένιο, κάνοντας χρήση μοριακών μοντέλων.



1. Ατμοί Br_2 διαχωρίζονται με γυάλινη επιφάνεια από αέριο αιθένιο.
2. Απομάκρυνση της γυάλινης επιφάνειας.
3. Το αιθένιο αποχρωματίζει ατμούς του Br_2. , ενώ παράλληλα σχηματίζονται σταγονίδια 1,2-διβρωμοαιθάνιου.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov: *όταν ένα μόριο AB προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (το οποίο είναι συνήθως $H^{\delta+}$) στον άνθρακα με τα περισσότερα υδρογόνα.*



Vladimir Markovnikov (1837-1904). Γεννήθηκε στη Ρωσία. Ήταν καθηγητής στα πανεπιστήμια του Καζάν, της Οδησσού και της Μόσχας.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν κατά την προσθήκη:

α. HCl σε 1-βουτένιο

β. HBr σε 2-μεθυλο-2-βουτένιο

2. Προσθήκη στον τριπλό δεσμό $-C\equiv C-$

Οι αντιδράσεις αυτές μοιάζουν πολύ με τις αντίστοιχες αντιδράσεις προσθήκης του διπλού δεσμού, με τη διαφορά ότι εδώ καταναλώνεται διπλάσια ποσότητα αντιδραστηρίου απ' ότι στο διπλό δεσμό, καθώς η προσθήκη γίνεται σε δύο βήματα. Πρώτα, προστίθεται ένα μόριο στον τριπλό δεσμό, οπότε προκύπτει ένωση με διπλό δεσμό και στη συνέχεια προστίθεται άλλο νέο μόριο, ώστε ο διπλός δεσμός να γίνει απλός.

Επίσης, οι αντιδράσεις προσθήκης στα ασύμμετρα αλκίνια ακολουθούν τον κανόνα του Markovnikov. Τέλος, να προσέξουμε την προσθήκη νερού στα αλκίνια, που όπως θα εξηγήσουμε στο παρακάτω παράδειγμα, γίνεται σε ένα στάδιο.

Παράδειγμα 3.4

$$HC\equiv CH + H_2 \xrightarrow[\text{ή Ni}]{\text{Pt ή Pd}} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2} CH_3{-}CH_3$$

$$CH_3C\equiv CH + HCl \longrightarrow \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_3C}{=}CH_2 \xrightarrow{+HCl} H_3C{-}\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}{-}CH_3$$

κύριο προϊόν κύριο προϊόν

$$HC\equiv CH + HOH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4\,/\,Hg} CH_3CHO$$

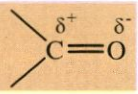
Στην τελευταία αντίδραση σχηματίζεται ενδιάμεσα η ασταθής ένωση $CH_2{=}CH{-}OH$ (ενόλη) η οποία μετατρέπεται στη συνέχεια σε καρβονυλική ένωση.

Εφαρμογή

Να γραφούν οι αντιδράσεις προσθήκης HCl και H_2O σε προπίνιο μέχρι να καταλήξουμε σε κορεσμένη ένωση.

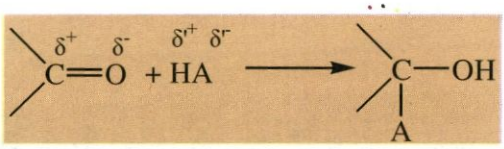
• Οι αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό μπορούν να περιοριστούν, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών, στο πρώτο στάδιο προσθήκης.

• Όταν σε μια ένωση, το ίδιο άτομο C συνδέεται με υδροξύλιο και με διπλό δεσμό με άλλο άτομο C, η ένωση είναι σε ισορροπία με καρβονυλική ένωση, η οποία συνήθως επικρατεί.

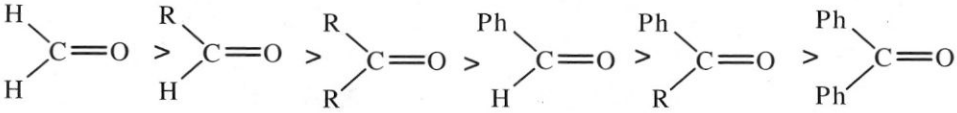
3. Προσθήκη στο καρβονύλιο των αλδεϋδών και κετονών: 

Το ηλεκτρονιακό νέφος του καρβονυλικού διπλού δεσμού είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Γι' αυτό και ο καρβονυλικός διπλός δεσμός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό των αλκενίων, είναι ισχυρά πολωμένος. Εξ' αιτίας αυτού οι καρβονυλικές ενώσεις δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ενώσεις του τύπου: $\overset{\delta+}{H}\,\overset{\delta-}{A}$

σύμφωνα με το σχήμα:



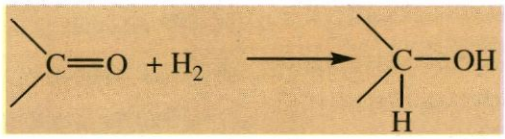
Η σειρά δραστικότητας των καρβονυλικών ενώσεων, όσον αφορά τις αντιδράσεις προσθήκης, είναι:



Όπου, R- είναι αλκύλιο (C_vH_{2v+1}-) και Ph- είναι φαινύλιο (C_6H_5-)

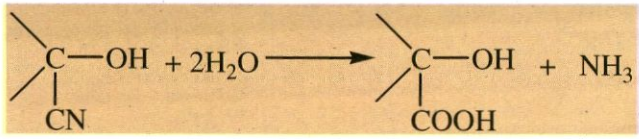
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων προσθήκης στο καρβονύλιο είναι:

1. Η προσθήκη H_2 προς σχηματισμό αλκοολών



2. Η προσθήκη HCN, προς σχηματισμό κυανιδρινών

Η υδρόλυση των κυανυδρινών οδηγεί στη σύνθεση α-υδροξυοξέων ή 2-υδροξυοξέων:

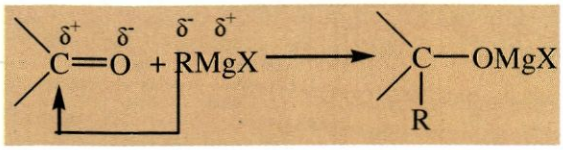


3. Η προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard που οδηγεί τελικά, μετά από υδρόλυση, στη σύνθεση αλκοολών.

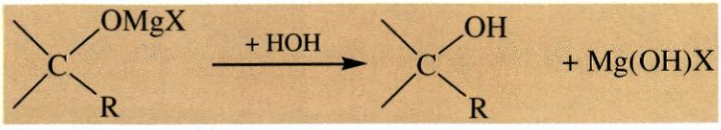
Ο Γάλλος χημικός François Grignard συνέθεσε πρώτος ενώσεις του τύπου RMgX που ονομάζονται αλκυλομαγνησιοαλογονίδια ή αντιδραστήρια Grignard προς τιμή του.

François Grignard (1871-1935). Γεννήθηκε στη Γαλλία. Η εργασία στην οποία ανέφερε τη σύνθεση των αντιδραστηρίων του δημοσιεύτηκε το 1900. Τα επόμενα 5 χρόνια έγιναν 200 επιστημονικές δημοσιεύσεις για τις οργανομαγνησιακές ενώσεις. Πήρε το βραβείο Νόμπελ για τη Χημεία το 1912.

Στα αντιδραστήρια Grignard η πολικότητα είναι: $R^{\delta-}(MgX)^{\delta+}$ και η προσθήκη αυτών στο καρβονύλιο > C = O γίνεται σύμφωνα με το σχήμα:

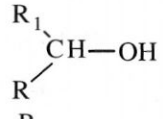


Το προϊόν της προσθήκης στη συνέχεια υδρολύεται, οπότε έχουμε:

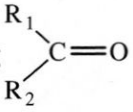


Να παρατηρήσουμε ότι,

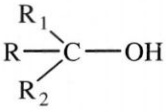
α. Ανάλογα με το είδος της καρβονυλικής ένωσης που χρησιμοποιούμε προκύπτει και άλλη αλκοόλη. Δηλαδή,
από φορμαλδεΰδη (HCHO) και RMgX προκύπτει η πρωτοταγής αλκοόλη της μορφής RCH_2OH, από άλλες αλδεΰδες ($R_1CH{=}O$) προκύπτουν δευτεροταγείς αλκοόλες



από κετόνες



προκύπτουν τριτοταγείς αλκοόλες



β. Στις αντιδράσεις αυτές αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα (αντιδράσεις ανοικοδόμησης).

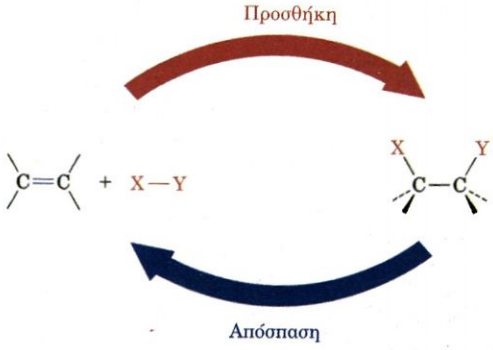
γ. Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται κατά την επίδραση Mg σε διάλυμα RX σε απόλυτο αιθέρα.

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{απόλυτος αιθέρας}} RMgX$$

Ο αιθέρας πρέπει να είναι απόλυτος, γιατί η παραμικρή ποσότητα νερού αντιδρά με το RMgX και δίνει αλκάνιο, οπότε καταστρέφεται το αντιδραστήριο Grignard: $RMgX + HOH \rightarrow RH + Mg(OH)X$

Αντιδράσεις απόσπασης

Οι αντιδράσεις απόσπασης είναι στην ουσία αντίθετες των αντιδράσεων προσθήκης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



• **Τα αντιδραστήρια Grignard ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -μαγνησιοαλογονίδιο Π.χ. CH_3MgCl μεθυλομαγνησιοχλωρίδιο**

• Θυμηθείτε ότι τα αλκύλια έχουν το γενικό τύπο C_vH_{2v+1} -

v =1 CH_3- μεθύλιο

v =2 CH_3CH_2- αιθύλιο

v =3 $CH_3CH_2CH_2$- προπύλιο

v =3 $(CH_3)_2CH$- ισοπροπύλιο

v =4 $CH_3CH_2CH_2CH_2$- βουτύλιο

v =4 $(CH_3)_2CHCH_2$- ισοβουτύλιο

v =4 $(CH_3)_3C$- τριτοταγές βουτύλιο

v =4 $(CH_3CH_2)(CH_3)CH$- δευτεροταγές βουτύλιο

Συνήθως στις αντιδράσεις αυτές αποσπάται ένα ή και περισσότερα μόρια ανόργανης ουσίας (π.χ H_2, HCl, HOH) από μία κορεσμένη ένωση, οπότε προκύπτει ακόρεστη ένωση με διπλό ή τριπλό δεσμό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι:

1. η αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκενίων

Π.χ κατά τη θέρμανση 1-βρωμοπροπανίου με αλκοολικό διάλυμα NaOH, αποσπάται ένα μόριο HBr και δημιουργείται προπένιο.

$$\underset{\substack{| \\ H}}{CH_2}\underset{\substack{| \\ Br}}{CH}CH_3 + NaOH \xrightarrow{\text{ακλοόλη}} CH_2{=}CHCH_3 + NaBr + H\text{-}OH$$

2. η αφυδραλογόνωση διαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκινίων

Αν αποσπάσουμε δύο μόρια HCl από το 1,1-διχλωροπροπάνιο ή από το 1,2-διχλωροπροπάνιο με αντίστοιχο τρόπο δημιουργείται προπίνιο.

$$CH_3CH_2CHCl_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} CH_3C{\equiv}CH + 2NaCl + 2H_2O$$

$$CH_3CHBrCH_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} CH_3C{\equiv}CH + 2NaCl + 2H_2O$$

3. η αφυδάτωση κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών προς σχηματισμό αλκενίων

$$\underset{\substack{| \\ H}}{CH_2}\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}CH_3 \xrightarrow{\Theta} CH_2{=}CHCH_3 + H_2O$$

Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με θέρμανση στους 170 °C παρουσία πυκνού H_2SO_4.

Στις αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών και αφυδραλογόνωσης αλκυλαλογονιδίων το κύριο προϊόν καθορίζεται από τον κανόνα του Saytseff

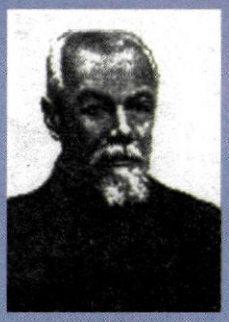
➢ *Σύμφωνα με τον κανόνα του Saytseff, κατά την απόσπαση μορίου HA από οργανική ένωση, το H αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο άνθρακα, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα και δυσκολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα.*

Δηλαδή, κατά την απόσπαση HBr από το 2-βρωμοβουτάνιο το κύριο προϊόν είναι το 2-βουτένιο.

$$CH_3\overset{2\text{ης}}{\underset{\substack{| \\ H}}{C}}H\underset{\substack{| \\ Br}}{C}H\overset{1\text{ης}}{C}H_3 + NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} \underset{\text{κύριο προϊόν}}{CH_3CH{=}CHCH_3} + NaBr + H\text{-}OH$$

Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν της απόσπασης HBr από το 2-βρωμοπεντάνιο και από το 2-βρωμο-2-μέθυλο βουτάνιο;



Alexander Zaitser ή Saytseff (1841-1910). Γεννήθηκε στο Καζάν της Ρωσσίας. Σπούδασε Χημεία στο Παρίσι και έγινε καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Καζάν.

Αντιδράσεις υποκατάστασης

Στις αντιδράσεις αυτές δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν κάποιο τμήμα τους για να σχηματίσουν δύο νέα προϊόντα. Οι αντιδράσεις δηλαδή αυτές έχουν τη γενική μορφή: **A-B + Γ-Δ → A-Γ + B-Δ**

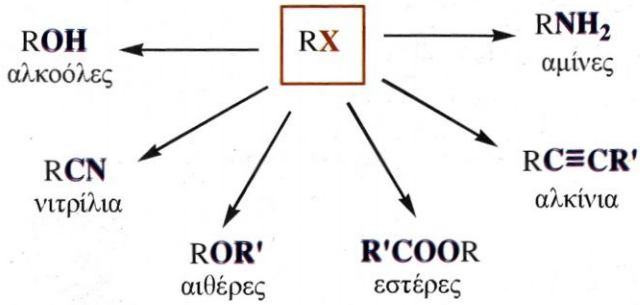
Σ' αυτή την κατηγορία αντιδράσεων ένα άτομο ή μία ομάδα ατόμων αντικαθίσταται από μία άλλη.

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης είναι :

1. Οι αντιδράσεις των αλκυλαλογονιδίων (RX) με ενώσεις του τύπου, $A^{\delta+}B^{\delta-}$. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή

$$R^{\delta+}X^{\delta-} + A^{\delta+}B^{\delta-} \rightarrow R\,B + A\,X$$

και αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Να επισημάνουμε ότι τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού C-X. Η δραστικότητα τους ακολουθεί τη σειρά: RI > RBr > RC l > RF.

Παραδείγματα αντιδράσεων αυτής της μορφής δίνονται παρακάτω:

α. Η αντίδραση αλκυλαλογονίδιου με υδατικό διάλυμα NaOH στην οποία ευνοείται η υποκατάσταση του αλογόνου από υδροξύλιο, π.χ.

$$CH_3CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_3CH_2OH + NaCl$$

β. Η αντίδραση αλκυλαλογονίδιου με κυανιούχο κάλιο (KCN) οδηγεί στο σχηματισμό νιτριλίου (RCN), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να υδρολυθεί προς σχηματισμό οξέος.

$$RX + KCN \rightarrow RCN + KX$$

$$RCN + 2H_2O \xrightarrow[\text{ή } OH^-]{H^+} RCOOH + NH_3$$

γ. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με αλκοξείδιο του νατρίου (RONa) οδηγεί στο σχηματισμό αιθέρα. Αν διαλέξουμε διαφορετικά αλκύλια στο RX και στο R΄ONa (R ≠ R΄), τότε σχηματίζεται μικτός αιθέρας. π.χ.

$$CH_3Cl + CH_3CH_2ONa \rightarrow NaCl + CH_3OCH_2CH_3$$

δ. Με αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με NH_3 παίρνουμε αμίνες. π.χ.

$$CH_3CH_2Cl + HNH_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + HCl$$

ε. Με άλατα καρβοξυλικών δίνουν εστέρες. π.χ.

• Κατά την αντίδραση $C_vH_{2v+1}Cl$ με αλκοολικό διάλυμα NaOH ευνοείται η απόσπαση HCl και η δημιουργία αλκενίου, ενώ κατά την αντίδραση $C_vH_{2v+1}Cl$ με υδατικό διάλυμα NaOH ευνοείται η αντικατάσταση -Cl από -OH και η δημιουργία αλκοόλης.

• Τα νιτρίλια της μορφής RCN ονομάζονται με βάση το συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα και τη κατάληξη -νιτρίλιο
π.χ. CH_3CN αιθανονιτρίλιο

• Οι πρωτοταγείς αμίνες της μορφής RNH_2, ονομάζονται με βάση την ονομασία του αλκυλίου και την κατάληξη αμίνη
π.χ. CH_3NH_2 μεθυλαμίνη

• Στην πραγματικότητα η αμίνη αντιδρά με το HCl και δίνει άλας $CH_3CH_2NH_3^+Cl^-$. Από το άλας αυτό με προσθήκη βάσης παράγεται αμίνη.

$CH_3Cl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COO\ CH_3 + NaCl$

στ. Με ακετυλίδια παίρνουμε ανώτερα αλκίνια. π.χ.
$CH_3Cl + CH_3C \equiv C\ Na \rightarrow CH_3C \equiv C\ CH_3 + NaCl$

2. Οι αντιδράσεις αλογόνωσης των αλκοολών (ROH).

Χαρακτηριστική είναι η υποκατάσταση υδροξυλίου (-OH) με Cl κατά την αντίδραση αλκοόλης με θειονυλοχλωρίδιο $SOCl_2$.

$ROH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

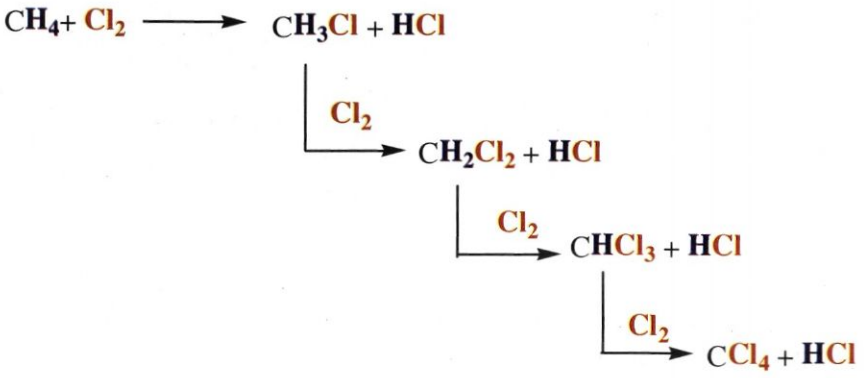
Το τελικό προϊόν (RCl) εύκολα απομονώνεται, καθώς τα δευτερεύοντα προϊόντα (SO_2, HCl) είναι αέρια και απομακρύνονται.

3. Οι αντιδράσεις όξινης υδρόλυσης των εστέρων και της εστεροποίησης των αλκοολών.

Η προς τα δεξιά αντίδραση χαρακτηρίζεται υδρόλυση και γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, ενώ η προς τα αριστερά ονομάζεται εστεροποίηση και γίνεται σε όξινο περιβάλλον (π.χ. H_2SO_4). Οι αντιδράσεις αυτές είναι σε χημική ισορροπία, οπότε ανάλογα με τις συνθήκες η αντίδραση ωθείται προς τα δεξιά (υδρόλυση) ή προς τα αριστερά (εστεροποίηση).

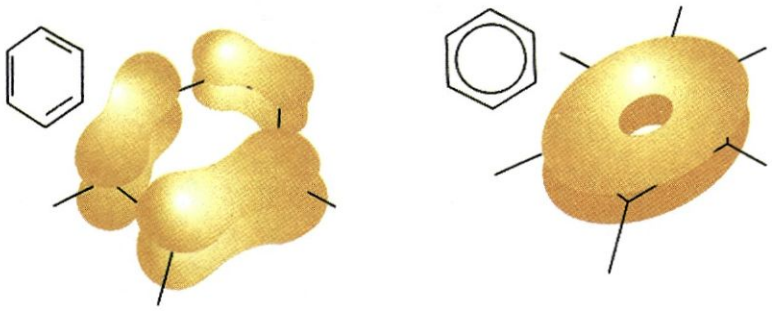
4. Η αλογόνωση των αλκανίων.

Η αλογόνωση των αλκανίων είναι μια υποκατάσταση φωτοχημική που γίνεται μέσω ριζών και που δε σταματά στη λήψη μονοπαραγώγου, αλλά συνεχίζει, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μίγματα προϊόντων. Π.χ η αλογόνωση του CH_4 παρουσία διάχυτου φωτός οδηγεί στις παρακάτω αντιδράσεις :



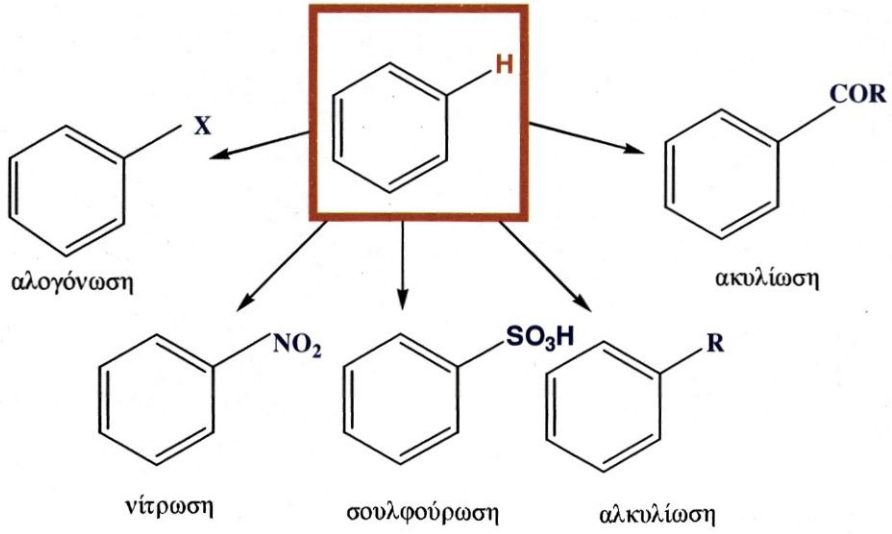
5. Η αρωματική υποκατάσταση.

Είναι γνωστό ότι τα άτομα του άνθρακα του βενζολίου συνδέονται μεταξύ τους ανά δύο με τον ίδιο τρόπο που δεν είναι ούτε απλός ούτε διπλός δεσμός. Ο δεσμός αυτός είναι δηλαδή ένας ενδιάμεσος δεσμός μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.



3.10 Η δομή του βενζολίου δεν είναι αυτή που πρότεινε ο Kekulé (αριστερό σχήμα). Η δομή του βενζολίου χαρακτηρίζεται από δύο δακτυλοειδή ηλεκτρονιακά νέφη (μη εντοπισμένα) το ένα πάνω και το άλλο κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Εξ' αιτίας αυτού ο βενζολικός δακτύλιος δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης και η συμπεριφορά αυτή αποτελεί τη βάση του χημικού χαρακτήρα των αρωματικών ενώσεων ***(αρωματικός χαρακτήρας).*** Παρακάτω δίνονται σχηματικά οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης του βενζολίου. Με βάση τις αντιδράσεις αυτές μπορούν να παρασκευαστούν χιλιάδες υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις.



Πολυμερισμός

Μέχρι τώρα η μελέτη των οργανικών ενώσεων είχε περιοριστεί σε μικρά μόρια. Όμως υπάρχουν και πελώρια μόρια, τα οποία περιέχουν εκατοντάδες χιλιάδες άτομα, τα ***μακρομόρια***. Τα μακρομόρια τόσο τα φυσικά (π.χ. άμυλο), όσο και τα συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο) οφείλουν το μέγεθός τους στον πολυμερισμό, τη συνένωση δηλαδή μικρών μορίων (μονομερή). Η δε διαδικασία της συνένωσης ονομάζεται πολυμερισμός. Αν συμβολίσουμε με Μ το μονομερές, μπορούμε να γράψουμε:

$$\underset{\text{μονομερές}}{\lambda M} \longrightarrow \overbrace{- M - M - M - M ... M -}^{\lambda}$$

πολυμερές

- Η νίτρωση επιτυγχάνεται με χρήση μείγματος πυκνού HNO_3 και πυκνού H_2SO_4 (οξύ νίτρωσης).
- Η αλογόνωση γίνεται με X_2 παρουσία FeX_3 ή AlX_3.
- Η σουλφούρωση γίνεται με πυκνού H_2SO_4.
- Η αλκυλίωση γίνεται με RX παρουσία AlX_3, ενώ η ακυλίωση γίνεται με παρουσία RCOX παρουσία AlX_3.

- Polymers, από τα ελληνικά: πολλά μέρη.
- Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πολυμερή,. Στις ΗΠΑ παρασκευάζονται 12 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο.
- Πολλές φορές για να κλείσει η αλυσίδα ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία υπεροξειδικής ενώσεως του τύπου: R-O-O-R. R-O-O-R + λM→ → RO-M-M...M-OR
  λ φορές

Όπως τα μικρά οργανικά μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις χημικές ιδιότητές τους, έτσι και τα πολυμερή που είναι γιγαντιαία μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις φυσικές (μηχανικές) τους ιδιότητες. Τα πολυμερή έχουν επιφέρει επανάσταση τα τελευταία πενήντα χρόνια Τα περισσότερα από τα υφάσματα, χρώματα, γυαλιά που χρησιμοποιούμε σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή.

Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου καθώς και πολλών υποκατεστημένων παραγώγων του ακολουθεί ένα αλυσιδωτό μηχανισμό μέσω ριζών, ο οποίος περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού.

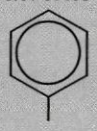
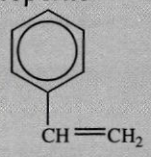
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων πολυμερισμού είναι:

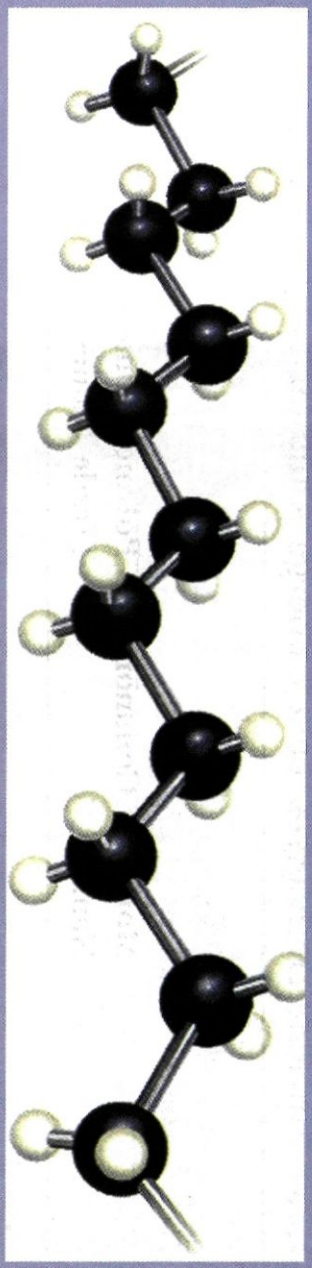
α. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο $CH_2 = CH$-

Το μονομερές έχει το γενικό τύπο: $CH_2 = CH$-A, όπου A είναι μονοσθενές στοιχείο ή μονοσθενής ρίζα. Η γενική αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να συμβολιστεί:

$$\nu CH_2{=}\underset{\underset{A}{|}}{CH} \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\underset{A}{|}}{CH}-\right)_\nu$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού των ενώσεων της μορφής $CH_2 = CH$-A

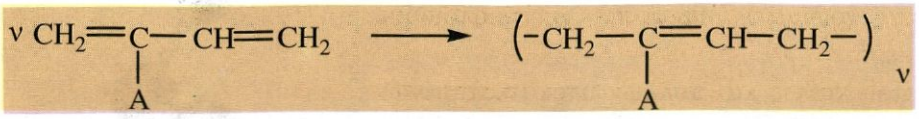
A	Μονομερές	Πολυμερές	Χρήση
H-	$CH_2{=}CH_2$ αιθυλένιο	πολυαιθυλένιο $(-CH_2-CH_2-)\nu$	Πλαστικές σακκούλες, πλαστικά παιχνίδια
CH_3-	$CH_3CH{=}CH_2$ προπένιο	Πολυπροπένιο $\left(-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-\right)_\nu$	Πλαστικά σχοινιά
Cl-	$CH_2{=}CH$-Cl βινυλοχλωρίδιο	Πολυβινυλοχλωρίδιο $(-CH_2-CHCl-)_\nu$	Δίσκοι, πλαστικά χρώματα
φαινύλιο 	στυρόλιο 	Πολυστυρόλιο $\left(-\underset{\underset{\text{φαινύλιο}}{\vert}}{CH}-CH_2-\right)_\nu$	Πλαστικά δάπεδα
κυάνιο CN-	ακρυλονιτρίλιο $CH_2{=}CH$-CN	Πολυακρυλονιτρίλιο $\left(-CH_2-\underset{\underset{CN}{\vert}}{CH}-\right)_\nu$	Συνθετική υφάνσιμη ύλη (orlon)



Απεικόνιση πολυαιθυλενίου σε μοριακό μοντέλο.

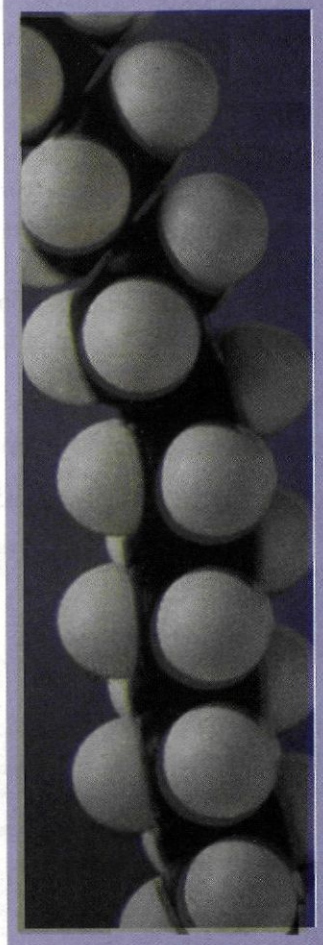
β. Πολυμερισμός 1,4

Την αντίδραση αυτή δίνουν τα συζυγή αλκαδιένια και τα παράγωγά τους. Η γενική αντίδραση μπορεί να συμβολιστεί:



ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού 1, 4 των ενώσεων της μορφής: $CH_2{=}C(A){-}CH{=}CH_2$

A	Μονομερές	Πολυμερές	Χρήση
CH_3-	2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο ή ισοπρένιο $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	$(-CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2-)_\nu$	Cis δομή, φυσικό καουτσούκ και συνθετικό καουτσούκ trans δομή, γουταπέρκα.
Cl-	2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο $CH_2{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$	$(-CH_2{-}C(Cl){=}CH{-}CH_2-)_\nu$ νεοπρένιο	Τεχνητό καουτσούκ.
H-	1,3-βουταδιένιο $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$(-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_\nu$ Buna	Τεχνητό καουτσούκ.



Απεικόνιση πολυαιθυλενίου με μοριακό μοντέλο σε συμπαγή μορφή

γ. Συμπολυμερισμός

Δύο μόρια που το καθένα από μόνο του δίνει ένα πολυμερές, π.χ. το 1,3-βουταδιένιο που πολυμερίζεται σε Buna και το στυρόλιο που πολυμερίζεται σε πολυστυρόλιο, είναι δυνατόν να συμπολυμεριστούν και να δώσουν ένα νέο προϊόν το συμπολυμερές τους. Δηλαδή,

- *Ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται συμπολυμερισμός*

Η δε κατανομή των μονομερών στο συμπολυμερές είναι είτε τυχαία, είτε αυστηρά εναλλασσόμενη κατά μήκος της αλυσίδας.

Το προϊόν συμπολυμερισμού του παραδείγματος που θίξαμε (1,3-βουταδιένιο και στυρόλιο) χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna S (από τα αρχικά Bu για το βουταδιένιο na για το Na παρουσία του οποίου γίνεται ο συμπολυμερισμός και S για το στυρόλιο). Αντίστοιχα από το συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και του ακρυλονιτριλίου ($CH_2 = CH{-}CN$) προκύπτει προϊόν που χρησιμοποιείται και αυτό ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna N.

Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής

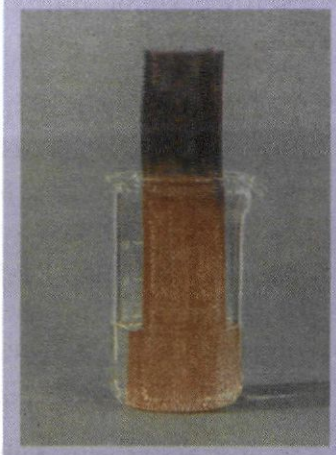
Οι αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής στην οργανική χημεία διέπονται από τις γενικές αρχές που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο της οξειδοαναγωγής στη Β΄ Λυκείου. Να θυμηθούμε λοιπόν τους ορισμούς :

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.
Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Ειδικά βέβαια στην οργανική μπορούμε να θεωρήσουμε:

Οξείδωση είναι η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:
- με σχηματισμό των δεσμών C-O, C-N, C-X ή
- με διάσπαση των δεσμών C-H.

Αναγωγή είναι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:
- με σχηματισμό των δεσμών C-H ή
- με διάσπαση των δεσμών C-O, C-N, C-X.



Οξείδωση αιθανόλης με CuO (μαύρο χρώμα) ο οποίος μετατρέπεται σε Cu (κιτρινέρυθρο χρώμα).

Να παρατηρήσουμε ότι πολλές από τις αντιδράσεις στις οποίες έχουμε ήδη αναφερθεί, όπως αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, υποκατάστασης, μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξείδωσης - αναγωγής. Για παράδειγμα φέρνουμε την προσθήκη του Br_2 σε αιθένιο:

$$\overset{-2}{C}H_2 = CH_2 + \overset{0}{Br_2} \rightarrow \overset{-1}{C}H_2Br - \overset{-1}{C}H_2Br$$

Ο C οξειδώνεται από Α.Ο. = -2 σε -1 και το Br ανάγεται από Α.Ο. = 0 σε -1. Επίσης μπορούμε να πούμε ότι το $CH_2 = CH_2$ οξειδώνεται, επειδή σχηματίζονται δύο δεσμοί C-Br.

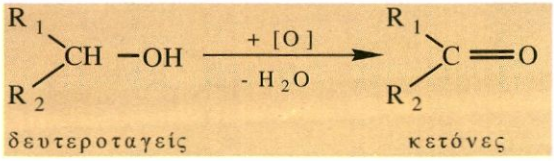
Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην οργανική χημεία είναι οι εξής:

1. Οξείδωση αλκοολών

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεΰδες (διάσπαση ενός δεσμού C-H) και στη συνέχεια σε οξέα (σχηματισμός ενός δεσμού C-O), σύμφωνα με το σχήμα:

$$\underset{\text{πρωτοταγείς}}{RCH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} \underset{\text{αλδεΰδες}}{RCHO} \xrightarrow{+[O]} \underset{\text{οξέα}}{RCOOH}$$

Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες (διάσπαση ενός δεσμού C-H):



Από τα πιο κοινά οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση των αλκοολών είναι το όξινο διάλυμα $KMnO_4$ και το όξινο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$. Το πρώτο ($KMnO_4$) έχει χρώμα ιώδες και μετατρέπεται σε άχρωμο Mn^{2+}. Το δεύτερο ($K_2Cr_2O_7$) είναι πορτοκαλί και μετατρέπεται σε πράσινο (Cr^{3+}). Το

Αλκοτέστ μπορεί να γίνει με βάση την αλλαγή χρώματος που προκαλεί η οξείδωση της αλκοόλης σε $K_2Cr_2O_7$ (από πορτοκαλί σε πράσινο).

όξινο διάλυμα $KMnO_4$ είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $K_2Cr_2O_7$ και οδηγεί τις πρωτοταγείς αλκοόλες συνήθως σε καρβοξυλικά οξέα. Αντίθετα, η οξείδωση μιας πρωτοταγούς αλκοόλης μέχρι το στάδιο της αλδεΰδης γίνεται συνήθως με $K_2Cr_2O_7$. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες μπορούν επίσης να οξειδωθούν σε αλδεΰδες και οι δευτεροταγείς αλκοόλες σε κετόνες με θέρμανση παρουσία χαλκού (καταλυτική αφυδρογόνωση).
Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου τους.

1. οξείδωση αλδεΰδης

Οι αλδεΰδες δεν οξειδώνονται μόνο από τα αντιδραστήρια που οξειδώνουν τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες ($KMnO_4$ και $K_2Cr_2O_7$), αλλά και με πολύ ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι:

1. **Το αντιδραστήριο Fehling** (Φελίγγειο υγρό), που είναι αλκαλικό διάλυμα ιόντων Cu^{2+} γαλάζιου χρώματος και το οποίο ανάγεται σε καστανέρυθρό ίζημα Cu_2O, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$RCHO + 2\overset{2+}{Cu}SO_4 + 5NaOH \rightarrow RCOONa + \overset{1+}{Cu_2}O \downarrow + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

2.**Το αντιδραστήριο Tollens,** που είναι αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$, οξειδώνει την αλδεΰδη σε οξύ, ενώ ταυτόχρονα ο Ag^+ μετατρέπεται σε Ag, ο οποίος σχηματίζει στα τοιχώματα του δοχείου που γίνεται η αντίδραση κάτοπτρο (καθρέπτη).

$$RCHO + 2\overset{1+}{Ag}NO_3 + 3NH_3 \xrightarrow{+H_2O} RCOONH_4 + 2\overset{0}{Ag} \downarrow + 2NH_4NO_3$$

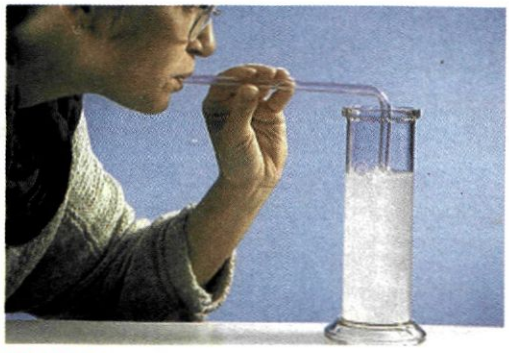
Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των αλδεΰδών.

3. Οξείδωση μεθανικού οξέος και αλάτων του και οξαλικού οξέος (αιθανοδιικού) και αλάτων του.

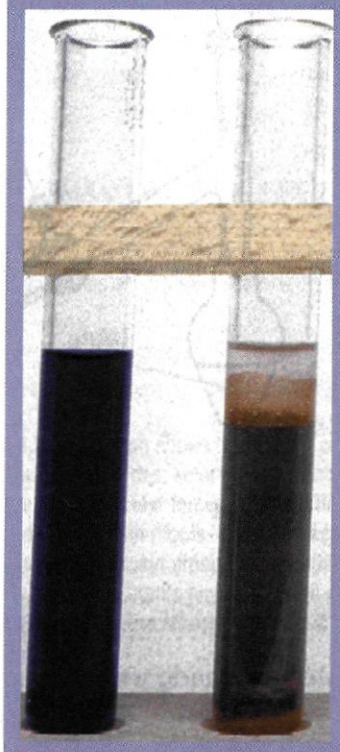
$$H\overset{+2}{C}OOH \rightarrow \overset{+4}{C}O_2$$

$$\begin{array}{l} COONa \\ | \\ COONa \end{array} \longrightarrow CO_2$$

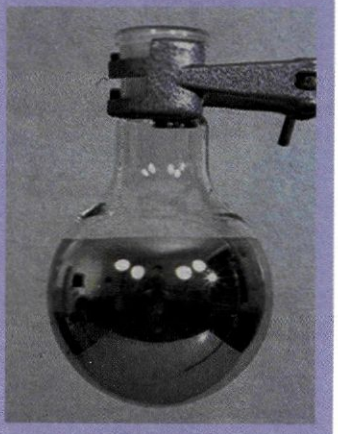
Το παραγόμενο CO_2 προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο (διάλυμα Ca(OH)2, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 5.24 Το CO_2 θολώνει το διάλυμα ασβεστόνερου.



Φελίγγειο υγρό πριν και μετά την προσθήκη αλδεΰδης.



Οι αλδεΰδες αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens και σχηματίζουν κάτοπτρο. Η αντίδραση αυτή χρησιμεύει για τη διάκριση μεταξύ αλδεΰδών και κετονών.

Η συμπλήρωση των οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης - αναγωγής, όπως αυτών που αναφέραμε παραπάνω, γίνεται με την ίδια σκέψη που κάναμε για τη συμπλήρωση την των ανόργανων αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

Η συνολική μεταβολή του Α.Ο. σε μια οργανική ένωση την μπορεί να υπολογιστεί με βάση τους εξής πρακτικούς κανόνες:

α. Όταν μια οργανική ένωση χάνει 1 άτομο Η ή 1 άτομο αλκαλίου (π.χ. Na ή K) έχουμε αύξηση Α.Ο. = 1. Στην πραγματικότητα οξειδώνεται κάποιο άτομο C, αλλά αυτό δε μας απασχολεί για τη συμπλήρωση των αντιδράσεων.

β. Όταν μια οργανική ένωση κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου, έχουμε αύξηση Α.Ο. = 2.

Παράδειγμα 5.7

α. Οξείδωση RCH_2OH σε RCOOH με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4

$$5RCH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5RCOOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

4 x 5

5 x 4

Κατά την οξείδωση αλκοόλης RCH_2OH σε καρβοξυλικό οξύ RCOOH παρατηρείται αύξηση Α.Ο. = 4, γιατί η αλκοόλη χάνει 2 άτομα Η και κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου (2+2=4).

β. Οξείδωση RCH_2OH σε RCOOH με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4

$$3RCH_2OH + 2K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3RCOOH + 2\overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

4 x 3

3 x 4

Κατά την οξείδωση $RCH_2OH \rightarrow RCOOH$ η συνολική αύξηση του Α.Ο., όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο παράδειγμα, είναι 4.

γ. Οξείδωση HCOOH σε CO_2 με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_sSO_4

$$5\overset{2+}{H}COOH + 2K\overset{7+}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5\overset{4+}{C}O_2 + 2\overset{2+}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

2 x 5

5 x 2

Εδώ η μεταβολή του Α.Ο. του C από το HCOOH στο CO_2 είναι 2.

δ. Η οξείδωση $(COONa)_2$ σε CO_2 με $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4

$$5\begin{vmatrix} COONa \\ COONa \end{vmatrix} + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Η συνολική αύξηση Α.Ο. του $(COONa)_2$ είναι 2, καθώς το άλας χάνει κατά την αντίδραση 2 άτομα Na.

- Στην ένωση RCH_2OH ο Α.Ο. του C είναι -1. Αν αφαιρέσουμε 2 άτομα Η και σχηματιστεί αλδεΰδη RCHO, ο Α.Ο. του C γίνεται +1, δηλαδή, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα, παρατηρείται αύξηση Α.Ο. =2.
- Αν προσθέσουμε ένα άτομο Ο στην αλδεΰδη RCHO (Α.Ο. του C: +1) και σχηματιστεί οξύ RCOOH (Α.Ο. του C: +3) παρατηρούμε αύξηση του Α.Ο. κατά 2, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα.

ε. Οξείδωση RCHO σε RCOOH (που δημιουργεί RCOONa) με διάλυμα Fehling ($CuSO_4 + NaOH$).

$$RCHO + 2\overset{2+}{Cu}SO_4 + 5NaOH \rightarrow RCOONa + \overset{1+}{Cu_2}O\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

2 x **1**

1 x **2**

στ. Οξείδωση RCHO σε RCOOH (που δημιουργεί $RCOONH_4$) με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$.

$$RCHO + 2\overset{1+}{Ag}NO_3 + 3NH_3 \xrightarrow{+H_2O} RCOONH_4 + 2\overset{0}{Ag}\downarrow + 2NH_4NO_3$$

2 x **1**

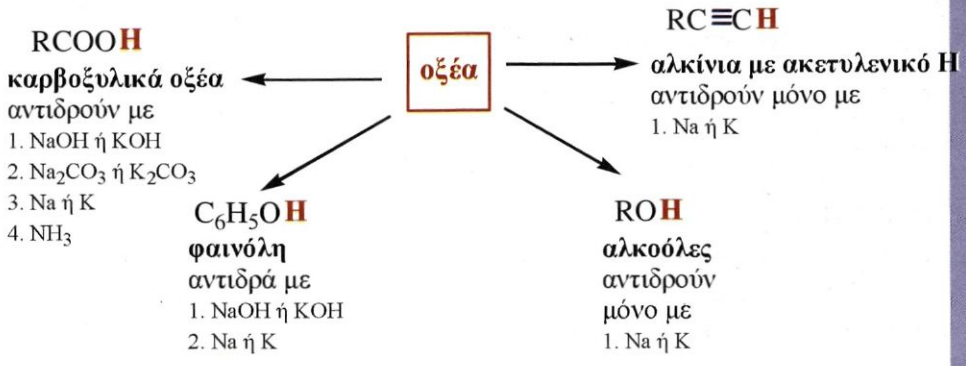
1 x **2**

3. Αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων

Στις αντιδράσεις αυτές μπορούν να ενταχθούν οι αντιδράσεις προσθήκης με υδρογόνο των αλκενίων, αλκινίων, αλδεϋδών, κετονών και νιτριλίων. π.χ. $CH_3C{\equiv}N + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2$

Αντιδράσεις οξέων - βάσεων

Να θυμίσουμε, με βάση τις αντιλήψεις των Brönsted- Lowry, οξέα είναι οι δότες πρωτονίων, ενώ βάσεις οι δέκτες πρωτονίων. Τα οξέα διαφέρουν ως προς την ικανότητα τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λίγο. Η ισχύς των οξέων εκφράζεται με βάση τη σταθερά ισορροπίας, K_a, η οποία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία Να θυμίσουμε, τέλος, ότι όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ τόσο ασθενής είναι η συζυγής βάση. Χαρακτηριστικές οργανικές ενώσεις με ιδιότητες οξέων είναι:

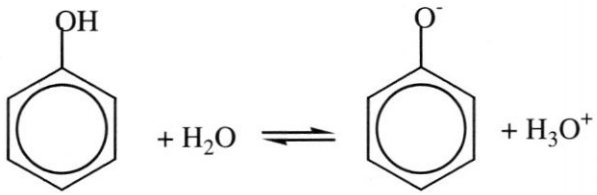


Η ισχύς των οξέων ακολουθεί το σχήμα:

$RCOOH > C_6H_5OH > ROH > RC{\equiv}CH$

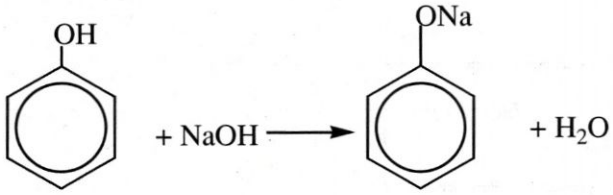
Από τα παραπάνω οξέα, μεγαλύτερη ισχύ από το νερό έχουν μόνο τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες. Για τις ενώσεις αυτές μπορούμε να γράψουμε τις αντιδράσεις ιοντισμού τους.

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

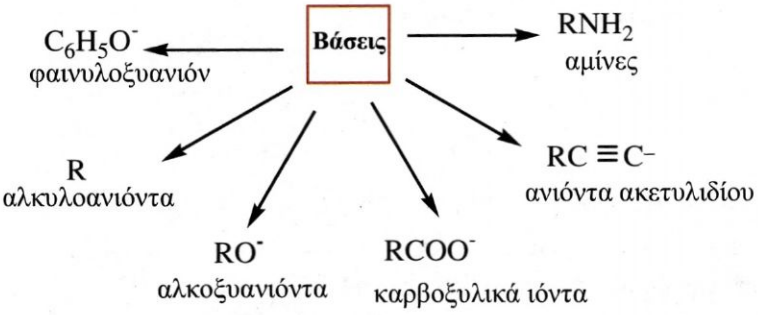


Συνέπεια αυτών είναι η αντίδραση τους με βασικά διαλύματα

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$



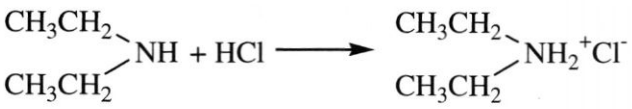
Οργανικές βάσεις κατά Brönsted- Lowry είναι:



Χαρακτηριστικές είναι οι αντιδράσεις των ***αμινών*** με διαλύματα οξέων.

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+Cl^-$$

μεθυλαμίνη — υδροχλωρικό άλας της μεθυλαμίνης



διαιθυλαμίνη — υδροχλωρικό άλας της διαιθυλαμίνης

3.3 Οργανικές συνθέσεις – Διακρίσεις

Οργανικές συνθέσεις

Οργανική σύνθεση είναι μία διαδικασία παρασκευής οργανικής ουσίας με πρώτες ύλες μία ή περισσότερες οργανικές ενώσεις, όπου συνήθως μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια. Είναι δυνατόν επίσης να ζητείται να συνθέσουμε μία οργανική ένωση μόνο από ανόργανες ουσίες.
Για να επιτύχουμε τη σύνθεσή μας είναι απαραίτητη η γνώση των σημαντικών αντιδράσεων της οργανικής χημείας και μια σχετική εμπειρία.
Για την καλύτερη αντιμετώπιση των οργανικών συνθέσεων σας προτείνουμε την εξής ταξινόμηση.

Ι. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

Η ένωση της οποίας ζητείται η σύνθεση, έχει στο μόριο της τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με την ένωση που αποτελεί την πρώτη ύλη.

Παράδειγμα 3.6

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και τις απαραίτητες ανόργανες ουσίες, να παρασκευαστεί το αιθανικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{;} CH_3COOH$$

Τόσο το αιθυλένιο όσο και το αιθανικό οξύ έχουν στο μόριό τους δύο άτομα άνθρακα. Δε θα χρειαστεί λοιπόν να «πειράξουμε» την ανθρακική αλυσίδα. Το οξύ μπορεί να παρασκευαστεί από την οξείδωση της αιθανόλης που παρασκευάζεται εύκολα από το αιθυλένιο.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH_2OH + 2[O] \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Παράδειγμα 3.7

Πως μπορούμε να παρασκευάσουμε προπίνιο από προπένιο και ανόργανες ουσίες;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_3CH = CH_2 \xrightarrow{;} CH_3 - C \equiv CH$$

Το πρόβλημα είναι ουσιαστικά να μετατραπεί ο διπλός δεσμός σε τριπλό, χωρίς να αλλάξει η θέση του ή η ανθρακική αλυσίδα.

• Όταν θέλουμε να γράψουμε την οξείδωση μιας ένωσης, χωρίς να χρειάζεται να γράψουμε αναλυτικά την αντίδραση με ένα συγκεκριμένο οξειδωτικό σώμα, π.χ. $KMnO_4$, τη γράφουμε χρησιμοποιώντας το σύμβολο [O], χωρίς αυτό να σημαίνει ότι χρησιμοποιούμε αέριο O_2.

Γνωρίζουμε ότι ένα αλκίνιο παράγεται από την αντίδραση ενός κατάλληλου διαλογονοπαραγώγου με αλκοολικό διάλυμα NaOH. Το αλκένιο όμως μετατρέπεται εύκολα σε διαλογονοπαράγωγο:

$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}$$

$$CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} + 2NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} CH_3{-}C{\equiv}CH + 2NaCl + 2H_2O$$

Παράδειγμα 3.8

Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε 2-προπανόλη από 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{;} CH_3\underset{OH}{\underset{|}{CH}}CH_3$$

Το πρόβλημα ουσιαστικά είναι να μετακινηθεί το υδροξύλιο μιας αλκοόλης από τη θέση 1 στη θέση 2.

Η 2-προπανόλη ως γνωστόν είναι το κύριο προϊόν της προσθήκης νερού σε προπένιο. Το προπένιο προκύπτει εύκολα από την αφυδάτωση της 1-προπανόλης.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\Theta} CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3\underset{OH}{\underset{|}{CH}}CH_3$$

Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη αιθίνιο και ανόργανες ουσίες, να παρασκευάσετε αιθανόλη.
2. Με πρώτη ύλη 1-βουτένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-βουτίνιο.
3. Με πρώτη ύλη 1-βουτανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-βουτανόλη.

ΙΙ. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

Η οργανική ένωση που δίνεται ως πρώτη ύλη έχει στο μόριό της ν άτομα άνθρακα και αυτή που πρέπει να συνθέσουμε έχει μ άτομα άνθρακα ($\mu \neq \nu$).

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να αλλάξει ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα, οπότε θα πρέπει να ψάξουμε για μια «αντίδραση - κλειδί», την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για τη λύση της άσκησης.

Διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις μεταβολής στην ανθρακική αλυσίδα:

α. Η ανθρακική αλυσίδα μικραίνει κατά ένα άτομο άνθρακα.

Στην ύλη της Β΄ Λυκείου είχαμε αναφερθεί σε μία αντίδραση που μας επιτρέπει μια τέτοια αποικοδόμηση και αυτή είναι η αποκαρβοξυλίωση, που λαμβάνει χώρα αν θερμάνουμε σε υψηλή θερμοκρασία άλας κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος με Na ή K με στερεό NaOH ή KOH αντίστοιχα.

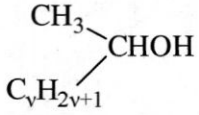
$$RCOONa(s) + NaOH(s) \xrightarrow{\Theta} Na_2CO_3 + RH$$

Μια άλλη αντίδραση που οδηγεί σε προϊόν με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από την πρώτη ύλη, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία για τις διακρίσεις που θα αναφέρουμε στην επόμενη ενότητα, είναι η αλογονοφορμική αντίδραση.

Αλογονοφορμική αντίδραση

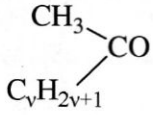
Την αντίδραση αυτή δίνουν:

α. οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες που έχουν τον τύπο



με $\nu \geq 0$

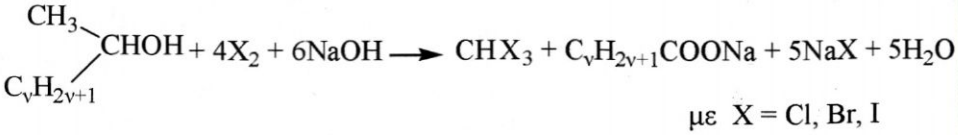
β. οι καρβονυλικές ενώσεις που έχουν τον τύπο



με $\nu \geq 0$

με διάλυμα Cl_2, Br_2 ή I_2 παρουσία NaOH ή KOH.

Για τις αλκοόλες έχουμε:

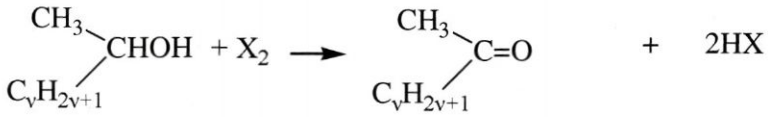


$$CH_3-CH(C_\nu H_{2\nu+1})OH + 4X_2 + 6NaOH \longrightarrow CHX_3 + C_\nu H_{2\nu+1}COONa + 5NaX + 5H_2O$$

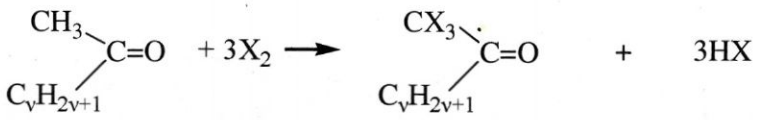
με X = Cl, Br, I

Η αλογονοφορμική αντίδραση αποτελείται από τις παρακάτω απλούστερες αντιδράσεις:

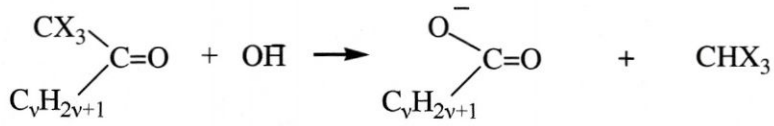
1. Οξείδωση της αλκοόλης από το αλογόνο.



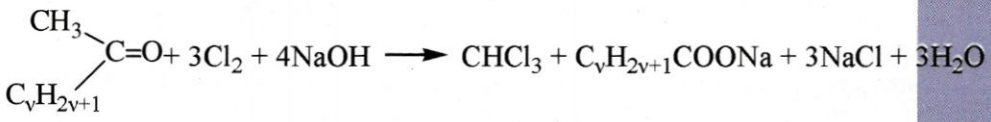
2. Υποκατάσταση των τριών υδρογόνων του μεθυλίου με αλογόνο.



3. Υποκατάσταση του $-CX_3$ με $-O^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματισμό αλογονοφορμίου (CHX_3).



Για τις καρβονυλικές ενώσεις, έχουμε:



Συνήθως χρησιμοποιούμε ιώδιο, οπότε σχηματίζεται το ιωδοφόρμιο (CHI_3) που είναι κίτρινο χαρακτηριστικό ίζημα.

Παράδειγμα 3.9

Να παρασκευαστεί μεθάνιο με πρώτη ύλη αιθανόλη και ανόργανες ουσίες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_4$

Θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα αλκάνιο, που στο μόριό του να έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από όσα έχει το μόριο της ένωσης που μας δόθηκε ως πρώτη ύλη. Σκεφτόμαστε ως κατάλληλη αντίδραση την αποκαρβοξυλίωση του CH_3COONa το οποίο μπορούμε σχετικά εύκολα να παρασκευάσουμε από αιθανόλη.

$$CH_3CH_2OH + 2[O] \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{\Theta} CH_4 + Na_2CO_3$$

Παράδειγμα 3.10

Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευαστεί το οξικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_3CH = CH_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

Όταν η ουσία που μας ζητάνε να παρασκευάσουμε είναι οξύ και έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από την πρώτη ύλη η σκέψη μας πηγαίνει στην αλογονοφορμική αντίδραση. Στην προκειμένη περίπτωσή μας, το προπένιο δίνει εύκολα τη 2-προπανόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOH \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 5NaI + 5H_2O$$

$$CH_3COONa + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε αιθάνιο.
2. Με πρώτη ύλη 1-βουτένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε προπανικό οξύ.

β. Η ανθρακική αλυσίδα μεγαλώνει κατά ένα άτομο άνθρακα

Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις από αυτές που έχουμε αναφέρει, που μας δίνουν τη δυνατότητα να μεγαλώσουμε την ανθρακική αλυσίδα κατά ένα άτομο άνθρακα, είναι οι εξής δύο:

i) Μετατροπή αλκυλαλογονιδίου σε οξύ

$$RCl + KCN \rightarrow RCN + KCl$$

$$RCN + 2H_2O \xrightarrow[\text{ή } OH^-]{H^+} RCOOH + NH_3$$

ii) Κυανυδρινική σύνθεση

Η αντίδραση αυτή ξεκινάει από μια καρβονυλική ένωση, η οποία αντιδρά με υδροκυάνιο και δίνει κάποιο υδροξυνιτρίλιο ή κυανυδρίνη, από το οποίο μπορούμε να παρασκευάσουμε α - υδροξυοξύ.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}O + HCN \longrightarrow R'{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CN \xrightarrow[H^+ \text{ ή } OH^-]{+2H_2O} R'{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}COOH + NH_3$$

Παράδειγμα 3.11

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε προπανικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

Μετατρέπουμε το αλκένιο σε αλκυλοχλωρίδιο από το οποίο παρασκευάζουμε εύκολα ένα οξύ με ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από το αλκυλαλογονίδιο.

$$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$$

$$CH_3CH_2Cl + KCN \rightarrow CH_3CH_2CN + KCl$$

$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow[\text{ή } OH^-]{H^+} CH_3CH_2COOH + NH_3$$

Παράδειγμα 3.12

Με πρώτη αιθανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCOOH$$

Αφού θέλουμε να παρασκευάσουμε α-υδροξυοξύ σκεφτόμαστε το αντίστοιχο υδροξυνιτρίλιο $CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCN$ που παρασκευάζεται κατά την προσθήκη HCN σε ακεταλδεΰδη, η οποία παρασκευάζεται με οξείδωση της αιθανόλης.

$$CH_3CH_2OH + [O] \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCN$$

$$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCN + 2H_2O \xrightarrow[\text{ή } OH^-]{H^+} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCOOH + NH_3$$

Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη την 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες, να παρασκευάσετε βουτανικό οξύ.
2. Με πρώτη ύλη την 2-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-μεθυλο-2-υδροξυ προπανικό οξύ.

γ. Σχηματισμός ανθρακικής αλυσίδας με διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα από την αρχική ένωση

Αν η ένωση που θέλουμε να συνθέσουμε έχει διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό της από την ένωση που διαθέτουμε, τότε μπορούμε να αξιοποιήσουμε μια από τις παρακάτω αντιδράσεις.

i) Μέθοδος Wurtz:

$$2RX + 2Na \xrightarrow[\text{διάλυμα}]{\text{αιθερικό}} RR + 2NaX$$

ii) Διμερισμός ακετυλενίου:

$$HC \equiv CH + HC \equiv CH \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} \underset{\text{βινυλοακετυλένιο}}{CH_2 = CH - C \equiv CH}$$

Η τελευταία αντίδραση δε μας επιτρέπει γενικά το διπλασιασμό των ατόμων του άνθρακα, αλλά μας επιτρέπει από ένωση με δύο άτομα άνθρακα να συνθέσουμε ένωση με τέσσερα άτομα άνθρακα.

iii) Αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια Grignard.

Παράδειγμα 3.13

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε βουτάνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Το βουτάνιο έχει διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα από την πρώτη ύλη. Η πρώτη μας σκέψη είναι η μέθοδος Wurtz.

$$CH_2 = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br$$

$$2CH_3CH_2Br + 2Na \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{ξηρός}} CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaBr$$

Παράδειγμα 3.14

Με πρώτη ύλη CH_3CH_2OH και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε τη 2-βουτανόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

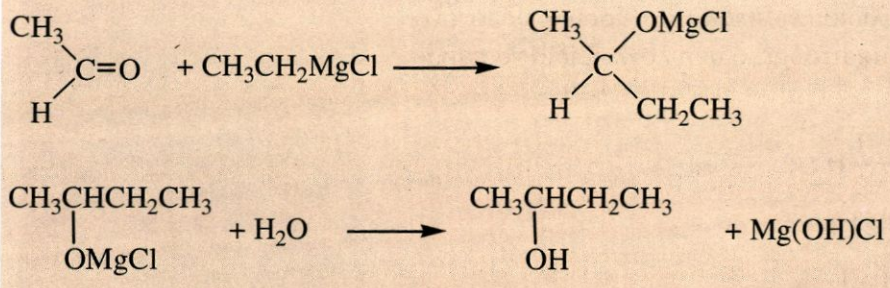
$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

Η 2-βουτανόλη μπορεί να συντεθεί από CH_3CH_2MgCl και CH_3CHO, τα οποία παρασκευάζονται εύκολα από την αιθανόλη.

$$CH_3CH_2OH + |O| \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

$$CH_3CH_2Cl + Mg \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{ξηρός}} CH_3CH_2MgCl$$



Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 2,3-διμεθυλοβουτάνιο.
2. Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη.

δ. Αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας

Αν η ανοικοδόμηση αυτή δεν υπάγεται σε μια από τις προηγούμενες κατηγορίες, τότε μπορεί αυτή να επιτευχθεί με μια από τις παρακάτω αντιδράσεις:

i) Αλκυλίωση ακετυλενίου

Μπορούμε να δημιουργήσουμε όποια ανθρακική αλυσίδα μας ζητάνε, επιλέγοντας τα αλκυλαλογονίδια που θα αντιδράσουν.

$$HC \equiv CH + Na \rightarrow NaC \equiv CH + \frac{1}{2}H_2$$

$$HC \equiv CNa + RX \rightarrow HC \equiv CR + NaX$$

$$HC \equiv CR + Na \rightarrow NaC \equiv CR + \frac{1}{2}H_2$$

$$NaC \equiv CR + R'X \rightarrow R'X \equiv CR + NaX$$

ii) Πύρωση αλάτων ασβεστίου κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{\Theta} R-\underset{\underset{R}{|}}{C}=O + CaCO_3$$

iii) Αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια Grignard.

Παράδειγμα 3.15

1. Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-βουτίνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$HC \equiv CH \xrightarrow{\vdots} CH_3CH_2C \equiv CH$$

Σκεφτόμαστε μέσω νατριοακετυλιδίου να υποκαταστήσουμε υδρογόνο του ακετυλενίου με αιθύλιο. Το απαιτούμενο αιθυλοχλωρίδιο το παρασκευάζουμε από ακετυλένιο

$$HC \equiv CH + Na \longrightarrow HC \equiv Na + \frac{1}{2}H_2$$

$$HC \equiv CH + H_2 \xrightarrow{\text{καταλύτης}} CH_2 = CH_2$$

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

$$HC \equiv CNa + CH_3CH_2Cl \longrightarrow HC \equiv CCH_2CH_3 + NaCl$$

Παράδειγμα 3.16

Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-προπανόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$HC \equiv CH \xrightarrow{;} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

Μια συμμετρική δευτεροταγή αλκοόλη μπορεί να παρασκευαστεί με αναγωγή μιας απλής κετόνης. Η απλή κετόνη παρασκευάζεται εύκολα από πύρωση άλατος ασβεστίου καρβοξυλικού οξέος.

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\Theta} CaCO_3 + CH_3COCH_3$$

$$CH_3COCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάστε 3-εξίνιο.
2. Με πρώτη ύλη προπανικό οξύ και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 3-πεντανόλη.

Διακρίσεις - Ταυτοποιήσεις

Διακρίσεις

Όταν λέμε διάκριση μιας ένωσης, εννοούμε ότι δίνεται μία ένωση που είναι είτε η Α είτε η Β και ζητάμε να βρούμε μια δοκιμασία (αντίδραση) που μας επιτρέπει να διακρίνουμε ποια από τις δύο είναι η ένωση που διερευνάμε.

Η αντίδραση αυτή πρέπει να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά και να έχει κάποιο παρατηρήσιμο αποτέλεσμα: έκλυση αερίου, αλλαγή χρώματος ενός διαλύματος, παραγωγή ιζήματος κ.ά. Παρόμοια, αλλά πιο πολύπλοκη, είναι η περίπτωση διάκρισης μιας ένωσης μεταξύ τριών ή περισσοτέρων ενώσεων.

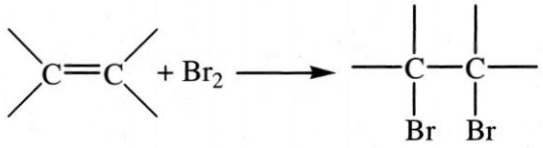
Ταυτοποιήσεις

Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία για τον καθορισμό μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες της ένωσης.

Στη συνέχεια δίνονται βασικές αντιδράσεις για κάθε κατηγορία οργανικών ενώσεων (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες - αιθέρες, αλδεΰδες - κετόνες, οξέα - εστέρες, οξέα - φαινόλες), που αποτελούν τη βάση για την ταυτοποίηση - διάκριση των.

Υδρογονάνθρακες

I. Το διάλυμα του Br_2 σε CCl_4 έχει καστανοκόκκινο χρώμα και αποχρωματίζεται αν επιδράσει σ' αυτό περίσσεια ακόρεστης ένωσης, λόγω της αντίδρασης:



Κατ' αυτό τον τρόπο διακρίνουμε τους κορεσμένους από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες ή γενικότερα τις κορεσμένες από τις ακόρεστες ενώσεις.

II. Οι υδρογονάνθρακες της μορφής $RC \equiv CH$ αντιδρούν με αμμωνιακό διάλυμα CuCl και δίνουν ίζημα του τύπου $RC \equiv CCu$.

$RC{\equiv}CH + CuCl + NH_3 \longrightarrow RC{\equiv}CCu\downarrow + NH_4Cl$

Κατ' αυτό τον τρόπο διακρίνουμε τα αλκίνια της μορφής $R-C \equiv CH$ από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Η ίδια διάκριση μπορεί να γίνει, λόγω έκλυσης αερίου H_2 που παρατηρείται κατά την επίδραση Na ή K σε υδρογονάνθρακες της μορφής $RC \equiv CH$.

Παράδειγμα 3.17

Δίνεται αέριο δείγμα με την ένδειξη ότι είναι ή αιθάνιο ή αιθυλένιο ή ακετυλένιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο από τα τρία είναι το αέριο που δόθηκε ;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Διοχετεύουμε μία μικρή ποσότητα του αερίου σε αμμωνιακό διάλυμα CuCl, αν σχηματιστεί κεραμέρυθρο ίζημα, τότε το αέριο είναι το ακετυλένιο:

$$HC \equiv CH + 2CuCl + 2NH_3 \rightarrow CuC \equiv CCu \downarrow + 2NH_4Cl$$

(το αιθάνιο και το αιθυλένιο δεν αντιδρούν με το πιο πάνω διάλυμα, αφού δε διαθέτουν ψευδόξινα υδρογόνα). Αν δε σχηματιστεί ίζημα, διοχετεύουμε μια άλλη μικρή ποσότητά του αερίου σε αραιό ψυχρό διάλυμα Br_2 σε CCl_4. Αν παρατηρήσουμε αποχρωματισμό του διαλύματος, τότε το αέριο είναι το $CH_2 = CH_2$, αν όχι είναι το αιθάνιο.

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

Εφαρμογές

1. Άκυκλος υδρογονάνθρακας έχει μοριακό τύπο C_4H_6. Ποιος είναι ο υδρογονάνθρακας αυτός, αν είναι γνωστό ότι αντιδρά με νάτριο, ελευθερώνοντας υδρογόνο;
2. Δίνεται δείγμα αέριου υδρογονάνθρακα με την ένδειξη ότι είναι ή προπάνιο ή προπένιο ή προπίνιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο είναι το αέριο δείγμα;

Αλκοόλες - Αιθέρες

1. Μπορούμε να διακρίνουμε μια αλκοόλη από ένα αιθέρα, αν επιδράσουμε στην άγνωστη ένωση μεταλλικό νάτριο (Na). Αν η ένωση αντιδρά με το νάτριο και παράγεται αέριο υδρογόνο H_2, τότε είναι αλκοόλη.

$$ROH + Na \longrightarrow RONa + \tfrac{1}{2}H_2$$

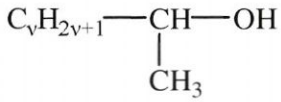
Αν δεν αντιδρά με το νάτριο, τότε η ένωση είναι αιθέρας.

2. Μπορούμε να διακρίνουμε μια τριτοταγή αλκοόλη από ένα σύνολο αλκοολών, στηριζόμενοι στην ιδιότητα της τριτοταγούς αλκοόλης να μην οξειδώνεται (παρά μόνο σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες και με διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της). Αντίθετα, οι δευτεροταγείς και οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται εύκολα. Η οξείδωση γίνεται συνήθως με όξινο διάλυμα $KMnO_4$. Έτσι, μια πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκοόλη προκαλεί τον αποχρωματισμό του ρόδινου χρώματος του διαλύματος $KMnO_4$, ενώ μια τριτοταγής δεν προκαλεί τέτοια μεταβολή.

3. Μπορούμε να διακρίνουμε τις αλκοόλες που έχουν τη μορφή:

$$C_vH_{2v+1}{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}OH$$

από ένα σύνολο αλκοολών, καθώς οι αλκοόλες αυτής της μορφής δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση. Δηλαδή, αν η επίδραση διαλύματος I_2 + NaOH στην άγνωστη αλκοόλη προκαλεί σχηματισμό κίτρινου ιζήματος (που είναι το ιωδοφόρμιο), τότε ή αλκοόλη είναι της μορφής:



Να σημειωθεί ότι την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο μια πρωτοταγής αλκοόλη, η CH_3CH_2OH και καμιά τριτοταγής.

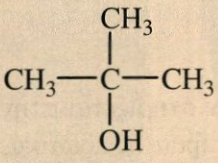
Παράδειγμα 3.18

Οργανική ένωση που έχει μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ διαπιστώθηκε ότι αντιδρά με Na και δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της ένωσης και πώς ονομάζεται;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ενώσεις με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$, ως γνωστόν είναι οι αλκοόλες C_4H_9OH (4 ισομερή) και οι αιθέρες (3 ισομερή). Αφού αντιδρά με Na θα είναι κάποια από τις 4 αλκοόλες C_4H_9OH.

Αφού δεν οξειδώνεται η αλκοόλη θα είναι τριτοταγής, δηλαδή είναι η μεθυλο-2-προπανόλη (ή τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη):



Παράδειγμα 3.19

Τέσσερα δοχεία περιέχουν το καθένα τους μια από τις ενώσεις:
1-προπανόλη, 2-προπανόλη, αιθυλομεθυλαιθέρας, 2-προπεν-1-όλη.
Δε γνωρίζουμε ποια ένωση περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να το βρούμε αριθμούμε τα δοχεία (1,2,3 και 4) και εκτελούμε μερικά απλά πειράματα από τα οποία διαπιστώνουμε ότι:

α. Μόνο το περιεχόμενο των δοχείων 1, 3 και 4 αντιδρά με νάτριο

β. Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 3 αποχρωματίζει διάλυμα βρωμίου.

γ. Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 4 δίνει κίτρινο ίζημα, αν υποστεί την επίδραση ιωδίου παρουσία NaOH.

Με βάση τα παραπάνω, να προσδιοριστεί ποια χημική ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από το δεδομένο (α) παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του δοχείου 2 δεν αντιδρά με το νάτριο. Από τις τέσσερις ενώσεις που έχουμε μόνο μία δεν αντιδρά με το νάτριο, ο αιθέρας. Άρα στο δοχείο 2 περιέχεται ο αιθυλομεθυλαιθέρας ($CH_3CH_2OCH_3$).

Από το δεδομένο (β) προκύπτει ότι στο δοχείο 3 βρίσκεται μία ακόρεστη ένωση. Από τις ενώσεις που έχουμε μόνο μία είναι ακόρεστη. Άρα στο δοχείο 3 βρίσκεται η 2-προπεν-1-όλη ($CH_2 = CHCH_2OH$).
Από το δεδομένο (γ) συμπεραίνουμε ότι στο δοχείο 4 περιέχεται μία ένωση που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.
Από τις τέσσερις ενώσεις μόνο μία δίνει την αλοφορμική αντίδραση, η 2- προπανόλη. Άρα στο δοχείο 4 περιέχεται η 2-προπανόλη και στο δοχείο 1 περιέχεται η 1-προπανόλη.

Εφαρμογές

1. Πώς θα διαπιστώσουμε αν υγρό είναι η μεθυλο-1-προπανόλη ή η μέθυλο-2-προπανόλη;
2. Οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο C_3H_8O. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α, αν είναι γνωστό ότι η Α αντιδρά με νάτριο ελευθερώνοντας υδρογόνο; Ποια είναι η ένωση Α αν δίνεται ότι κατά την επίδραση ιωδίου σ' αυτή παρουσία NaOH παράγεται κίτρινο ίζημα;
3. Σε τρία δοχεία περιέχονται οι ενώσεις: μεθανόλη, αιθανόλη και διμεθυλαιθέρας. Δεν ξέρουμε όμως ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο;

Αλδεΰδες - Κετόνες

Η διάκριση μεταξύ αλδεϋδών και κετονών στηρίζεται στην ιδιότητα των αλδεΰδων να οξειδώνονται ακόμα και με ήπια οξειδωτικά, ενώ οι κετόνες δεν οξειδώνονται.

1. Για να εξακριβώσουμε αν μία ένωση είναι αλδεΰδη ή κετόνη, ελέγχουμε αν αντιδρά με φελίγγειο υγρό. Αν αντιδρά είναι αλδεΰδη, αν δεν αντιδρά είναι κετόνη. Η ίδια διάκριση μπορεί να πραγματοποιηθεί με αντιδραστήριο Tollen's (αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου).

Αντίδραση με φελίγγειο υγρό

$$RCHO + 2CuSO_4 + 5NaOH \longrightarrow RCOONa + Cu_2O\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

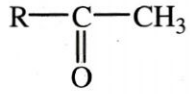
Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι ο σχηματισμός κεραμέρυθρου ιζήματος Cu_2O.

Αντίδραση με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$

$$RCHO + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \longrightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η αποβολή Ag στον πυθμένα του δοχείου (συχνά υπό μορφή κατόπτρου).

2. Μπορούμε να διακρίνουμε μία κετόνη της μορφής:



από ένα σύνολο κετονών, αν στηριχτούμε στην αλογονοφορμική αντίδραση. Δηλαδή, επιδρούμε με διάλυμα I_2 + NaOH στην άγνωστη κετόνη, οπότε αν σχηματιστεί κίτρινο ίζημα (CHI_3), τότε η κετόνη έχει την παραπάνω μορφή

Να σημειωθεί ότι την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο μια αλδεΰδη, η ακεταλδεΰδη.

Παράδειγμα 3.20

Καρβονυλική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$. Η Α δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό και δε δίνει την αλοφορμική αντίδραση. Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος και το όνομα της Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η Α είναι κετόνη, αφού δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό. Αναλόγως με τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται «δεξιά» κι «αριστερά» από το καρβονύλιο, η Α θα έχει μία από τις παρακάτω μορφές:

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_3H_7$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$$

Όμως, η πρώτη μορφή απορρίπτεται. Αν η Α είχε αυτή τη μορφή, θα έδινε την αλογονοφορμική αντίδραση. Επομένως, η Α έχει τη δεύτερη μορφή, είναι δηλαδή η 3-πεντανόνη.

$$CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$$

Εφαρμογές

1. Καρβονυλική ένωση (Α) έχει μοριακό τύπο C_3H_6O. Αν η (Α) προστεθεί σε αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$ δίνει Ag. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της (Α);
2. Οργανική ένωση (Α) με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ διαπιστώνεται ότι: (α) αντιδρά με νάτριο ελευθερώνοντας υδρογόνο και (β) οξειδώνεται προς καρβονυλική ένωση Β, η οποία δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό και δε δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Ποια είναι η ένωση Α;

Οξέα -Εστέρες

Τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα και οι εστέρες αυτών των οξέων με κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες είναι ενώσεις ισομερείς. Ο κοινός γενικός μοριακός τύπος τους είναι ο $C_vH_{2v}O_2$. Οι εστέρες διακρίνονται από τα οξέα, αφού μόνο τα οξέα εμφανίζουν «όξινο χαρακτήρα»: αλλά-

ζουν το χρώμα των δεικτών, αντιδρούν με μέταλλα εκλύοντας υδρογόνο, διασπούν τα ανθρακικά άλατα εκλύοντας διοξείδιο του άνθρακα κλπ.

1. Μπορούμε να διακρίνουμε ένα οξύ από ένα εστέρα, αν χρησιμοποιήσουμε κάποιο δείκτη. Αν προσθέσουμε, για παράδειγμα, στην ένωση που έχουμε «βάμμα του ηλιοτροπίου», το οποίο είναι κυανό, και παρατηρήσουμε ότι ο δείκτης αλλάζει χρώμα και γίνεται κόκκινος, τότε συμπεράνουμε ότι η ένωση είναι οξύ. Αν ο δείκτης δεν αλλάξει χρώμα, τότε η ένωση είναι εστέρας. Την ίδια διάκριση μπορούμε να πραγματοποιήσουμε προσθέτοντας στην ένωση διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Αν γίνει αντίδραση και παραχθεί CO_2, τότε η «άγνωστη» ένωση είναι οξύ. Αν δεν αντιδράσει, τότε είναι εστέρας.

2. Το μυρμηκικό και το οξαλικό οξύ διακρίνονται από τα υπόλοιπα καρβοξυλικά οξέα, επειδή μόνον αυτά παρουσιάζουν αναγωγικές ιδιότητες, δηλαδή, οξειδώνονται. Έτσι, τα παραπάνω οξέα μπορούν να προκαλέσουν μεταβολή στο χρώμα όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού ή διχρωμικού καλίου. Τα υπόλοιπα οξέα δεν μπορούν να προκαλέσουν τέτοια μεταβολή, αφού δεν οξειδώνονται.

3. Η ταυτοποίηση ενός εστέρα μπορεί να γίνει με υδρόλυση αυτού, οπότε ταυτοποιούνται τα προϊόντα της υδρόλυσης (οξύ και αλκοόλη) που θα παραχθούν.
Με την ίδια λογική μπορεί να γίνει σαπωνοποίηση του εστέρα με θερμό διάλυμα NaOH ή KOH:

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH,$$

οπότε η ταυτοποίηση των προϊόντων της αντίδρασης αποτελεί την βάση για την ταυτοποίηση του εστέρα.

Παράδειγμα 3.21

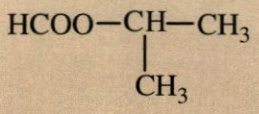
Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$. Όταν η Α υδρολύεται, παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Αν στο Β προστεθεί μια σταγόνα όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, η σταγόνα αυτή θα αποχρωματιστεί. Αν στη Γ επιδράσει ιώδιο παρουσία καυστικού νατρίου, θα σχηματιστεί ένα κίτρινο στερεό. Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από τον μοριακό τύπο της Α συμπεραίνουμε ότι αυτή πιθανόν είναι ένα κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ ή ένας εστέρας τέτοιου οξέος με κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη. Αφού η Α υδρολύεται προς οξύ και αλκοόλη, δεν είναι οξύ, άρα είναι εστέρας.

Το οξύ που παράγεται από την υδρόλυση της Α έχει αναγωγικές ιδιότητες, αφού ανάγει το υπερμαγγανικό κάλιο κι έτσι αποχρωματίζει το διάλυμά του. Όμως, μόνο ένα μονοκαρβοξυλικό οξύ έχει αναγωγικές ιδιότητες, το μυρμηκικό (HCOOH). Αφού το οξύ που παράχθηκε από τον

εστέρα έχει ένα άτομο άνθρακα, η αλκοόλη Γ θα έχει τρία άτομα άνθρακα. Θα είναι λοιπόν η 1-προπανόλη ή η 2-προπανόλη. Όμως, η Γ δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, αφού παράγει κίτρινο στερεό (ιωδοφόρμιο), όταν αντιδρά με ιώδιο σε αλκαλικό περιβάλλον. Από τις παραπάνω αλκοόλες μόνο η 2-προπανόλη δίνει την αντίδραση αυτή. Επομένως, η Α έδωσε με υδρόλυση το μυρμηκικό οξύ και την 2-προπανόλη. Μπορούμε τώρα εύκολα να γράψουμε το συντακτικό τύπο της Α και να την ονομάσουμε:



μυρμηκικός ισοπροπυλεστέρας.

Εφαρμογές

1. Πώς θα διακρίνουμε αν μία οργανική ένωση είναι:
α) το οξικό ή το μυρμηκικό οξύ;
β) το προπανικό ή το προπενικό οξύ;
γ) ο οξικός αιθυλεστέρας ή ο μεθανικός προπυλεστέρας;

2. Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$. Η Α με υδρόλυση δίνει ένα οξύ Β και μία αλκοόλη Γ. Όταν η Γ οξειδώνεται, παράγεται πάλι το οξύ Β. Ποια είναι η ένωση Α;

Διάκριση αλκοολών ROH, φαινολών ArOH και οξέων RCOOH

Γενικά

Έχουμε αναφέρει ότι το υδρογόνο του υδροξυλίου των αλκοολών είναι «ευκίνητο» και αντικαθίσταται από νάτριο.

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$$

Δεν είναι όμως τόσο ευκίνητο ώστε να δημιουργεί όξινα υδατικά διαλύματα, γιατί η K_a της αιθανόλης στο H_2O είναι περίπου 10^{-16}. Δηλαδή, υδατικό διάλυμα αιθανόλης έχει pH περίπου 7.

Η φαινόλη C_6H_5OH και γενικώς οι φαινόλες δημιουργούν όξινα διαλύματα και η K_a της φαινόλης C_6H_5OH, είναι περίπου ίσο με 10^{-10}. Δηλαδή η K_a της C_6H_5OH είναι μικρότερη από την K_{a1} του ανθρακικού οξέος H_2CO_3, που είναι περίπου 10^{-6} και αυτή είναι μικρότερη από την K_a των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων RCOOH που είναι συνήθως περίπου 10^{-5}.

Παράδειγμα 3.22

Σε δύο δοχεία που είναι αριθμημένα 1 και 2 περιέχονται διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH και διάλυμα φαινόλης C_6H_5OH δεν ξέρουμε τι περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να βρούμε τι περιέχει το κάθε δοχείο εκτελούμε την εξής δοκιμασία. Προσθέτουμε στα δύο δοχεία όξινο ανθρακικό νάτριο και διαπιστώνουμε ότι στο δοχείο 2 εκλύεται αέριο, ενώ στο δοχείο 1 δεν εκλύεται αέριο. Τι συμπεραίνουμε για το περιεχόμενο των δύο δοχείων;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το διάλυμα του CH_3COOH αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα και δίνει διοξείδιο του άνθρακα:

$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Η φαινόλη που είναι οξύ ασθενέστερο του ανθρακικού οξέος δεν αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα. Μετά από αυτά είναι φανερό ότι στο δοχείο 2 περιέχεται διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH και στο δοχείο 1 περιέχεται διάλυμα φαινόλης C_6H_5OH

Παράδειγμα 3.23

Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα φαινόλης ή διάλυμα 1-βουτανόλης. Πώς θα διαπιστώσετε τι περιέχει το δοχείο;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Προσθέτουμε στο διάλυμα ποσότητα διαλύματος NaOH. Αν γίνει αντίδραση (αυτό μπορεί να διαπιστωθεί με κατάλληλο δείκτη), τότε το δοχείο περιέχει διάλυμα φαινόλης. Αν δε γίνει αντίδραση το διάλυμα περιέχει 1-βουτανόλη. $C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

Εφαρμογή

Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα ουσίας Α που είναι ή διάλυμα 1-προπανόλης ή διάλυμα φαινόλης C_6H_5OH ή διάλυμα προπανικού οξέος. Πώς θα διαπιστώσετε ποια ουσία περιέχεται στο διάλυμα;

Ανακεφαλαίωση

1. Όταν δύο η περισσότερες ενώσεις έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο και διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους ονομάζονται στερεοϊσομερείς.

2. Χειρικά (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλα. Αυτό σημαίνει ότι μιας ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως, όταν υπάρχει ένα άτομο C που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες και το οποίο ονομάζεται ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

3. Όταν σε ένα μόριο υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα υπάρχουν δύο εναντιομερείς μορφές που χαρακτηρίζονται ως R ή S.
Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με (-).Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.
Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν ν ασύμμετρα άτομα C*, ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ $2^{ν}$. Όσες στερεομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους, χαρακτηρίζονται διαστερεομερείς.

4. Γεωμετρική ισομέρεια εμφανίζεται συνήθως σε ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα, με την προϋπόθεση ότι κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού έχει δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες. Τα γεωμετρικά ισομερή χαρακτηρίζονται (όπου είναι δυνατόν) ως cis - trans και γενικότερα ως Z και E.

5. Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί να γίνει τρόπους ή με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης ή με βάση το είδος της αντίδρασης

6. Οι σημαντικότερες κατηγορίες αντιδράσεων της οργανικής χημείας είναι η προσθήκη, η απόσπαση, η υποκατάσταση, ο πολυμερισμός, η οξειδοαναγωγή και οι αντιδράσεις οξέων-βάσεων.

7. Οργανική σύνθεση είναι μια διαδικασία παρασκευής οργανικής ένωσης με πρώτες ύλες ανόργανες ουσίες ή οργανικές ενώσεις και οποιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια.

8. Η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων A και B επιτυγχάνεται με μια διαδικασία που μας επιτρέπει να διαπιστώσουμε ποια είναι η ένωση που διαθέτουμε. Η αντίδραση που θα χρησιμοποιήσουμε για τη διάκριση πρέπει να γίνεται άμεση αντιληπτή (π.χ. σχηματισμός ιζήματος).

9. Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία καθορισμού μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός της τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές της ιδιότητες.

10. Η διάκριση μεταξύ αλκανίων και ακόρεστων υδρογονανθράκων επιτυγχάνεται με διάλυμα Br_2 σε CCl_4.

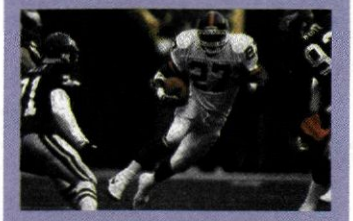
11. Η ταυτοποίηση των αλκινίων της μορφής RC≡CH μπορεί να στηριχτεί στην αντίδραση τους με Na ή με διάλυμα CuCl + NH_3.

12. Η διάκριση των αλκοολών από τους ισομερείς τους αιθέρες μπορεί να γίνει με Na.

13. Οι ισομερείς αλκοόλες διακρίνονται μεταξύ τους ή με οξείδωση ή με την αλογονοφομική αντίδραση.

14. Ένα καρβοξυλικό οξύ μπορεί να διακριθεί από τον ισομερή του εστέρα, λόγω της αντίδρασης του πρώτου με ανθρακικά άλατα π.χ. $NaHCO_3$.

15. Η διάκριση μεταξύ των αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων μπορεί να στηριχτεί στη διαφορετική ισχύ αυτών όσον αφορά τον όξινο χαρακτήρα τους. .Δηλαδή, τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα οξέα από τις φαινόλες και αυτές είναι ισχυρότερες από τις αλκοόλες.



Λέξεις - κλειδιά

Στερεοϊσομέρεια	Προσθήκη
Χειρόμορφο μόριο	Απόσπαση
Εναντιομερή	Υποκατάσταση
Ασύμμετρο άτομο άνθρακα	Σύνθεση
R και S διάταξη	Αποικοδόμηση
Διαστερεομερή	Ανοικοδόμηση
Γεωμετρική ισομέρεια	Διάκριση
cis – trans ισομερή	Ταυτοποίηση
Z – E ισομερή	

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι ονομάζεται στερεοϊσομέρεια;

2. Τι είναι χειρόμορφα μόρια;

3. Ποιο άτομο άνθρακα ονομάζεται ασύμμετρο;

4. Ποιες ενώσεις ονομάζονται εναντιομερείς;

5. Τι γνωρίζετε για την *R* και *S* στερεοχημική διάταξη;

6. Τι είναι στροφική ικανότητα και πώς μετριέται;

7. Τι είναι ειδική στροφική ικανότητα;

8. Τι ονομάζεται διαστερεομέρεια;

9. Τι είναι μεσομορφή;

10. Τι γνωρίζετε για τη γεωμετρική στερεοϊσομέρεια;

11. Τι γνωρίζετε για τις cis – trans στερεοχημικές διατάξεις και τι για τις Z και E;

12. Ποιες είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων;

13. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις προσθήκης και ποιες είναι οι σημαντικότερες από αυτές;

14. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις απόσπασης;

15. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις υποκατάστασης;

16. Τι γνωρίζετε για τον πολυμερισμό ενώσεων πού περιέχουν τη ρίζα βινύλιο και τι για τον πολυμερισμό των συζυγών διενίων;

17. Τι ονομάζεται οργανική σύνθεση;

18. Ποιες είναι οι πιο σημαντικές συνθέσεις κατά τις οποίες το μόριο της ένωσης που παρασκευάζεται έχει ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από τα άτομα του άνθρακα που περιέχει το μόριο της ένωσης που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη;

19. Ποιες είναι οι πιο σημαντικές συνθέσεις αποικοδόμησης;

20. Πώς επιτυγχάνεται γενικά η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων A και B;

21. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ ενός αλκανίου και ενός αλκενίου με τα ίδια άτομα άνθρακα;

22. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ των αλκινίων με τύπο RC≡CH και των ισομερών τους;

23. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ μιας αλκοόλης με τον ισομερή της αιθέρα;

24. Πώς διακρίνουμε τις ισομερείς αλκοόλες;

25. Πώς διακρίνουμε ένα οξύ από τον ισομερή του εστέρα;

26. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ των αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Στερεοϊσομέρεια

27. Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Χειρόμορφο ονομάζεται ένα μόριο όταν δε συμπίπτει με το …… σε επίπεδο καθρέφτη.

β. Οι …… τύποι που συμβολίζουν τα δύο χειρόμορφα μόρια αντιστοιχούν σε δύο …….. ενώσεις που ονομάζονται ……..

γ. Η στερεοϊσομέρεια που παρουσιάζεται μεταξύ δύο …….. ονομάζεται ……

δ. Μια ένωση για να παρουσιάζει …… πρέπει να …….. επιπέδου συμμετρίας.

στ. Ασύμμετρο …… άνθρακα είναι αυτό που …….. με τέσσερις …… ομάδες ή άτομα.

28. Ποιες από τις επόμενες ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα και όπου υπάρχει να σημειωθεί κατάλληλα.

α. 2-πεντανόλη

β. 3-πεντανόνη

γ. 3-πεντανόλη

δ. 3-μεθυλοπεντανικό οξύ

29. Να γράψετε τους δυνατούς στερεοχημικούς τύπος για την 2-χλωρο-1-προπανόλη και να σημειωθεί ποια είναι η *R* και ποια η *S* μορφή.

30. Διάλυμα 200 mL που περιέχει 16 g ουσίας οπτικά ενεργούς ένωσης Α, εισάγεται σε σωλήνα πολωσίμετρου που έχει μήκος 10 cm, οπότε προσδιορίζεται η γωνία στροφής της Α και βρίσκεται ίση με +6°.

α. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της Α;

β. Αν ένα άλλο διάλυμα 200 mL περιέχει 10 g της οπτικά ενεργούς ένωσης Β (που είναι εναντομερής της Α), εισαχθεί στο ίδιο πολωσίμετρο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες που έγινε η μέτρηση της Α, τι στροφή θα υποστεί το επίπεδο πόλωσης του φωτός αυτή τη φορά;

α. +75°, β. –3,75°

***31.** Η ειδική στροφική ικανότητα της ένωσης Α είναι -24°, ενώ της ένωσης Β είναι +32°. 2 g ενός μίγματος των ενώσεων Α και Β, αφού διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη όγκου 20 mL, εισάγεται σε πολωσίμετρο με σωλήνα μήκους 10 cm, οπότε μετρείται η γωνία στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός και βρίσκεται ίση με +0,4°. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να προσδιοριστεί η σύσταση του αρχικού μίγματος των Α και Β.

1 g A, 1 g B

***32.** Να γράψετε το συντακτικό τύπο του απλούστερου μέλους που έχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα της ομόλογης σειράς των:

α. αλκανίων

β. αλκενίων

γ. αλκινίων

δ. κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών

ε. κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων.

33. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών με Μ.Τ. $C_5H_{11}OH$ και σημειώσετε σε ποιες από αυτές υπάρχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

34. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Όταν στο μόριο μιας οργανικής ουσίας υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, τότε υπάρχουν δύο στερεοϊσομερείς μορφές που ονομάζονται εναντιομερείς.

β. Όταν στο μόριο μιας οργανικής ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα, τότε υπάρχουν οπωσδήποτε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές της ένωσης.
γ. Εναντιομερείς ονομάζονται οι στερεοϊσομερείς ενώσεις που έχουν σχέση κατοπτρικού ειδώλου μεταξύ τους.
δ. Διαστερεομερείς ονομάζονται οι στερεοϊσομερείς ενώσεις που δεν είναι εναντιομερείς.

35. Να γράψετε το συντακτικό τύπο της 2,3,4-τριυδροξυβουτανάλης και να σημειώσετε τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα. Στη συνέχεια να γράψετε τους δυνατούς στερεοχημικούς τύπους, να τους αριθμήσετε και να βρείτε τα ζεύγη των εναντιομερών και διαστερεομερών.

4 τύποι, 2 και 4 ζεύγη

***36.** Να γράψετε το συντακτικό τύπο του απλούστερου αλκανίου με δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να βρείτε τους δυνατούς στερεοχημικούς του τύπους.

3,4-διμεθυλο-εξάνιο, 3 τύποι

***37.** Να αντιστοιχίσετε σε κάθε συντακτικό τύπο της στήλης (I) τον αριθμό των στερεοχημικών τύπων που είναι γραμμένοι στη στήλη (II).

I	II
2,3-διβρωμοπεντάνιο	1
2,3,4-τριβρωμοοκτάνιο	2
2,4-διβρωμοπεντάνιο	2
2-βρωμοπεντάνιο	3
2-βρωμο-2-βουτένιο	4
3-βρωμοπεντάνιο	8

38. Να συμπληρωθούν οι ακόλουθες αντιδράσεις και να βρεθεί ο αριθμός των στερεοϊσομερών που έχουν οι ενώσεις Α, Β, Γ, Δ και Ε:

$CH_3CH{=}CHCH_3(A) + H_2 \rightarrow B$

$CH_3CH{=}CHCH_3 + HCl \rightarrow \Gamma$

$CH_3CH{=}CHCH_3 + HClO \rightarrow \Delta$

$CH_3CH{=}CHCH_3 + Cl_2 \rightarrow E$

***39.** α. Να γράψετε όλους τους δυνατούς συντακτικούς τύπους των ενώσεων με Μ.Τ. $C_5H_{10}Cl_2$.
β. Να σημειωθούν τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα, εφόσον υπάρχουν, και να προσδιοριστεί ο αριθμός των στερεοϊσομερών που αντιστοιχεί σε κάθε συντακτικό τύπο.

***40.** Να γράψετε το συντακτικό τύπο της 3-πεντεν-2-όλης και να προσδιοριστούν οι δυνατοί στερεοχημικοί της τύποι.

41. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των μονοχλωροβουτενίων C_4H_7Cl και να σημειωθεί σε ποιο από αυτά έχουμε γεωμετρική cis – trans στερεοϊσομέρεια και σε ποια εναντιομέρεια.

β. Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

42. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκενίων με μοριακό τύπο C_4H_8 και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με H_2, Br_2, HCl και H_2O. Σε περίπτωση που είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα, να γράψετε το κύριο προϊόν.

43. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκινίων με μοριακό τύπο C_4H_6 και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με H_2, HCl και H_2O. Σε κάθε περίπτωση να καταλήξετε σε κορεσμένο προϊόν και όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα να γράψετε το κύριο προϊόν.

*__44.__ Στις επόμενες αντιδράσεις να βρείτε ποιες είναι οι ενώσεις Α, Β, Γ.

α. $A + HCl \rightarrow CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$

β. $B + Cl_2 \rightarrow Γ$

γ. $Γ + NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} CH{\equiv}CH + ...$

45. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των καρβονυλικών ενώσεων με μοριακό τύπο C_3H_6O και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με HCN και CH_3MgBr. Στη συνέχεια να γράψετε την αντίδραση κάθε προϊόντος των προηγούμενων αντιδράσεων με το H_2O.

*__46.__ Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ.

α. $A + HCN \rightarrow B, \quad B + 2H_2O \rightarrow CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCOOH + NH_3$

β. $Γ + CH_3MgBr \rightarrow Δ, \quad Δ + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + ...$

*__47.__ Να παρασκευάσετε όλες τις αλκοόλες που έχουν μοριακό τύπο C_4H_9OH με όλους τους δυνατούς τρόπους, χρησιμοποιώντας την κατάλληλη καρβονυλική ένωση και το κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard.

*__48.__ Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ενώσεων με μοριακό τύπο C_4H_9Cl, στη συνέχεια να γράψετε την αντίδραση κάθε ισομερούς με αλκοολικό διάλυμα NaOH και όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν διάφορα οργανικά προϊόντα να γράψετε το κύριο προϊόν.

49. Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ.

$$A + NaOH \xrightarrow{\text{υδατικό διάλυμα}} CH_3CH_2CH_2OH + NaCl$$

$$B + CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + NaCl$$

$$\Gamma + KCN \rightarrow CH_3\underset{\underset{CN}{|}}{C}HCH_3 + KCl$$

50. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών που έχουν μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ και τις αντιδράσεις οξείδωσης των:

α. με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 και

β. με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4.

Σε περίπτωση που η αλκοόλη είναι πρωτοταγής, να γράψετε δύο αντιδράσεις.

51. Να γράψετε τις αντιδράσεις οξείδωσης της προπανάλης:

α. με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4,

β. με το φελίγγειο υγρό,

γ. με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$.

52. Να γράψετε τις αντιδράσεις οξείδωσης των ακόλουθων οργανικών ουσιών με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4.

α. HCOOH β. $(COOH)_2$ γ. HCOONa δ. $(COONa)_2$

53. Να γράψετε τις αντιδράσεις καθεμιάς από τις ακόλουθες οργανικές ενώσεις με διάλυμα NaOH.

α. αιθανικό οξύ β. βενζοϊκό οξύ γ. φαινόλη

54. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αμινών με μοριακό τύπο C_2H_7N και την αντίδραση της κάθε μιας με διάλυμα HCl.

γ. Συνθέσεις - διακρίσεις

55. α. Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε ακεταλδεΰδη.

β. Με πρώτη ύλη 1-πεντανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-πεντανόλη

γ. Με πρώτη ύλη 1-πεντένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-πεντίνιο.

56. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των Α, Β, Γ και Δ.

$$A \xrightarrow{+\,SOCl_2} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3 \begin{cases} \xrightarrow{+\,CH_3ONa} B + NaCl \\ \xrightarrow{+\,KCN} \Gamma + KCl \\ \xrightarrow[\text{αλκοόλη}]{+\,NaOH} \Delta + NaCl + H_2O \end{cases}$$

57. Να παρασκευάσετε: α. αιθάνιο με πρώτη ύλη 1-χλωροπροπάνιο και ανόργανες ουσίες, β. προπανικό οξύ με πρώτη ύλη 2-βουτανόλη και ανόργανες ουσίες.

58. Με πρώτη ύλη CH_3CH_2OH και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. βουτάνιο β. 2-βουτανόλη γ. αιθανικό αιθυλεστέρα
δ. διμεθυλοκετόνη

59. Με πρώτη ύλη αιθανάλη, HCN, και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. 2-υδροξυπροπανικό οξύ β. οξικό αιθυλεστέρα γ. 2-βουτανόλη
δ. μεθανικό οξύ ε. βουτάνιο και στ. 3-πεντανόλη.

60. Με πρώτη ύλη προπίνιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. προπανόνη β. 4-μεθυλο-2-πεντίνιο.

61. Αέριο δείγμα φέρει την ένδειξη: βουτάνιο ή 1-βουτένιο ή 1-βουτίνιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο από τα τρία αέρια είναι το δείγμα;

62. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των Α και Β, αν δίνεται:

C_4H_6 (A)+ CuCl + NH_3 → ίζημα + …

C_5H_8 (B)+ Na → H_2 + …

B + H_2 → κανονικό πεντάνιο

63. Οργανική ένωση (Α) έχει μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ και διαπιστώθηκε ότι:
α. Αντιδρά με νάτριο και εκλύεται H_2.
β. Δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της.
Να βρείτε το συντακτικό τύπο της.

64. Σε τρία δοχεία περιέχονται οι ενώσεις:
1-προπανόλη, 2-προπανόλη και αιθυλομεθυλαιθέρας. Δεν ξέρουμε όμως ποια ουσία περιέχεται σε κάθε δοχείο. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση βρίσκεται σε κάθε δοχείο;

65. Με βάση τις παρακάτω πληροφορίες να βρεθεί ο συντακτικός τύπος του Α και του Β.

$$\underset{(A)}{C_4H_9Cl} \xrightarrow[\text{υδατικό δ/μα}]{+\,NaOH} \underset{(B)}{C_4H_9OH} \xrightarrow{I_2 + NaOH} \text{κίτρινο ίζημα}$$

66. Με βάση τις παρακάτω πληροφορίες να βρεθεί ο συντακτικός τύπος της καρβονυλικής ένωσης Α.

$C_5H_{10}O$ (A) + $CuSO_4$ + NaOH → δε σχηματίζεται ίζημα

A + I_2 + NaOH → δε σχηματίζεται ίζημα

67. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και να γραφούν αναλυτικά οι ακόλουθες αντιδράσεις.

$CH_3MgBr + C_3H_6O(A) \rightarrow C_4H_9OMgBr(B)$

$B + H_2O \rightarrow \Gamma + Mg(OH)Br$

$\Gamma + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_4H_8O(\Delta) + \ldots.$

68. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ, αν γνωρίζουμε ότι:

$C_5H_{10}O_2$ (A)+ NaOH $\xrightarrow{\theta}$ οργανική ουσία Β + οργανική ουσία Γ

$B(s) + NaOH(s) \xrightarrow{\theta} CH_4 + Na_2CO_3$

$\Gamma + I_2 + NaOH \longrightarrow$ κίτρινο ίζημα

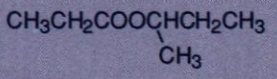
* **69.** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και να γραφούν αναλυτικά οι ακόλουθες αντιδράσεις.

$C_4H_8O_2 + NaOH \xrightarrow{\theta}$ οργανική ουσία Β + οργανική ουσία Γ

$\Gamma + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \Delta + \ldots$

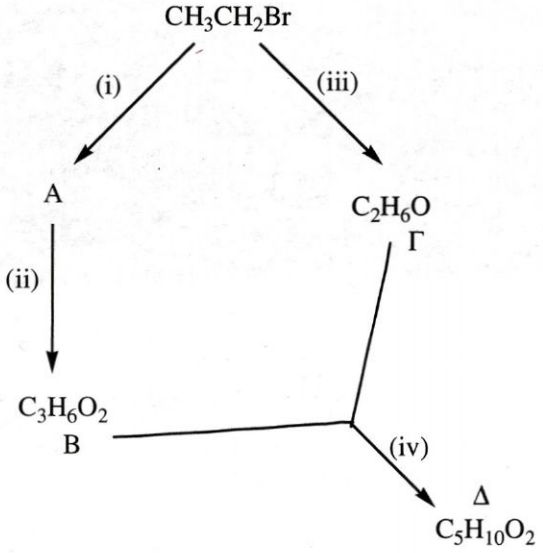
$B + HCl \longrightarrow \Delta + NaCl$

* **70.** Κορεσμένη οργανική ένωση Α με μοριακό τύπο $C_7H_{14}O_2$, υδρολύεται και δίνει ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ, η οποία έχει το ίδιο μοριακό βάρος με το Β. Η οξείδωση της Γ οδηγεί σε καρβονυλική ένωση Δ, η οποία δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος και το όνομα της ένωσης Α;



Γενικά προβλήματα

** **71.** Το παρακάτω διάγραμμα δίνει τα επί μέρους στάδια για τη σύνθεση της ένωσης Δ ($C_5H_{10}O_2$ με πρώτη ύλη το βρωμοαιθάνιο:



α. Να βρείτε ποια είναι τα σώματα Α, Β, Γ, Δ.

β. Να γράψετε με ποια αντιδραστήρια και σε ποιες συνθήκες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις i, ii, iii, και iv.

*** 72.** Οργανική ουσία (Α) βρέθηκε ότι έχει εμπειρικό τύπο $(C_6H_6O)_x$. 4,71 g της (Α) διαλύονται σε 200 g οργανικού διαλύτη (Δ) ο οποίος έχει σημείο πήξεως –20 °C και το διάλυμα που προκύπτει έχει σημείο πήξεως –21,2 °C. Ζητούνται:

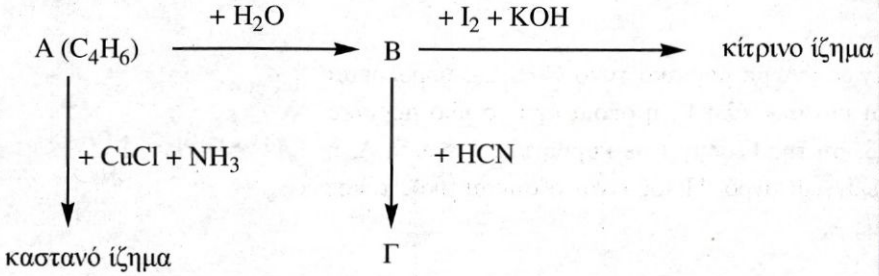
α. Η πειραματική σχετική μοριακή μάζα της (Α), αν η κρυοσκοπική σταθερά του (Δ) είναι $K_f = 4,8$ °C/m

β. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος και η ακριβής σχετική μοριακή μάζα της (Α).

γ. Η (Α) διαπιστώθηκε ότι δεν αποχρωματίζει ψυχρό διάλυμα Br_2 σε CCl_4 και αντιδρά με διάλυμα NaOH και δίνει άλας του τύπου C_6H_5ONa. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος και το όνομα της (Α);

φαινόλη

***73.** Από το σχήμα που ακολουθεί, να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ, και να γραφούν αναλυτικά οι αντιδράσεις που αναφέρονται:

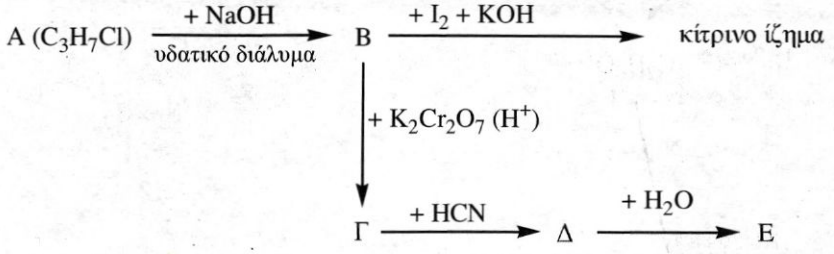


74. Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος της Γ και οι δυνατοί στερεοχημικοί που αντιστοιχούν σε αυτόν.

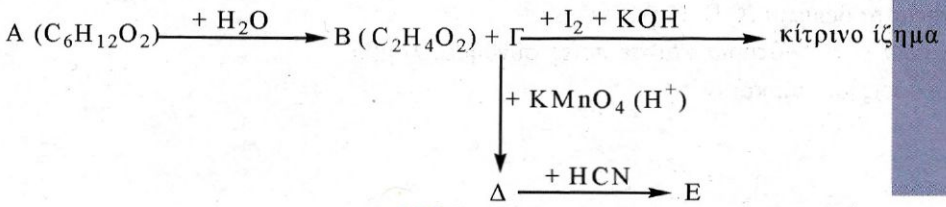
$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{ξηρός}} A$$

$$A + CH_3CHO \longrightarrow B \xrightarrow{+H_2O} \Gamma + Mg(OH)Br$$

***75.** Από το επόμενο σχήμα, να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε:



***76.** Από το επόμενο σχήμα, να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε και να γραφούν όλες οι αντιδράσεις που αναφέρονται αναλυτικά.



77. Δίνεται η αρωματική ένωση Α με μοριακό τύπο $C_{11}H_{14}O_2$. Η Α αντιδρά σε κατάλληλες συνθήκες με θερμό διάλυμα NaOH και δίνει την ένωση Β με μοριακό τύπο $C_7H_5O_2Na$ και αλκοόλη Γ με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$. Η Β θερμαίνεται με στερεό NaOH και δίνει βενζόλιο. Η Γ είναι οπτικά ενεργή. Ζητείται:

α. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ.

β. Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους της Γ.

γ. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων της Γ:

i. με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4.

ii. με I_2 + KOH.

78. Έξι δοχεία, αριθμημένα από το 1 έως το 6, περιέχουν το καθένα μία από τις εξής ενώσεις: αιθανόλη, προπανόλη-1, ακετόνη, διαιθυλαιθέρα, ακεταλδεΰδη και οξικό οξύ. Να προσδιορίσετε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο, από τις επόμενες πληροφορίες.

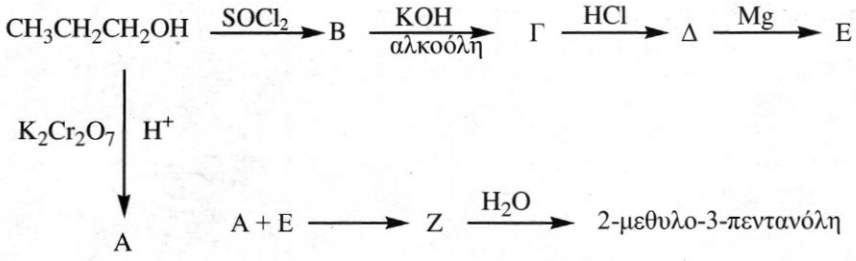
α. Το περιεχόμενο των δοχείων 3, 5 και 6 μπορεί να αντιδράσει με νάτριο.

β. Οι ενώσεις που περιέχονται στα δοχεία 2, 4 και 5 δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση.

γ. Το περιεχόμενο του δοχείου 6 αλλάζει το χρώμα των δεικτών.

δ. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 4 παράγει μεταλλικό άργυρο, όταν αντιδρά με αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

79. Το διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνει σειρά χημικών διεργασιών κατά τις οποίες από 1-προπανόλη παρασκευάζεται 2-μεθυλο-3-πεντανόλη. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ.



80. Αλκένιο Α, με σχετική μοριακή μάζα ίση με 70, αντιδρά με νερό και δίνει αλκοόλη Β. Η Β δεν μπορεί να αποχρωματίσει το ροδόχροο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Ποια είναι η αλκοόλη Β; Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του Α;

2 περιπτώσεις

81. Αλκυλαλογονίδιο Α μετατρέπεται στην αντίστοιχη οργανομαγνησιακή ένωση, η οποία στη συνέχεια αντιδρά με τη φορμαλδεΰδη. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης υδρολύεται και παράγεται αλκοόλη Β. Εξάλλου, 3 g μιας αλκοόλης Γ, η οποία είναι ισομερής με τη Β, δίνουν με την επίδραση ιωδίου παρουσία καυστικού νατρίου, 19,7 g κίτρινου στερεού. Ζητούνται οι συντακτικοί τύποι και τα ονόματα των ενώσεων Γ, Β και Α.

Α: CH_3CH_2X,
Γ: $CH_3CH(OH)CH_3$

*** 82.** Κατά την καύση 6 g οργανικής ένωσης Α, που έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 60 παράγονται 13,2 g CO_2 και 7,2 g H_2O.

α. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α;

β. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α, αν είναι γνωστό ότι αυτή αντιδρά με νάτριο; Ποια είναι η ένωση Α, αν δίνεται ότι αυτή παράγει κίτρινο ίζημα, όταν αντιδρά με ιώδιο παρουσία καυστικού αλκαλίου;

γ. Ποιος όγκος διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου 0,2 M, οξινισμένου με H_2SO_4, απαιτείται για την οξείδωση 12 g της Α;

δ. Αν αναμιχτούν 60 g της Α με 1 mol οξικού οξέος, πόσα mol εστέρα θα παραχθούν; Ποια θα είναι η απόδοση της αντίδρασης; Η σταθερά ισορροπίας για την εστεροποίηση ισούται με 4.

ε. Πώς μπορεί να παρασκευαστεί η Α από το ακετυλένιο; Πως θα παρασκευάσουμε την Α με τη μέθοδο των αντιδραστηρίων Grignard;

β. $CH_3CH(OH)CH_3$
γ. 0,4 L, δ. 66,67%

**** 83.** Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 88 και περιέχει στο μόριό της μόνο άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.

α. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α, αν είναι γνωστό ότι στο μόριο της περιέχονται δύο άτομα οξυγόνου και τα άτομα του υδρογόνου είναι διπλάσια από τα άτομα του άνθρακα;

β. Να γράψετε όλες τις (κορεσμένες) ενώσεις με τον πιο πάνω μοριακό τύπο.

γ. Η Α υδρολύεται, οπότε παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Το οξύ αυτό μπορεί να αποχρωματίσει το οξινισμένο διάλυμα του διχρωμικού καλίου, ενώ η αλκοόλη μπορεί να δώσει κίτρινο ίζημα, αν αντιδράσει με ιώδιο στις κατάλληλες συνθήκες. Ποια είναι η ένωση Α;

δ. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί η Α από το αιθυλένιο;

Α: $HCOOCH(CH_3)_2$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

34. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Σ

38. Α(2) Γ(2) Δ(4) Ε(3)

44. Α: $CH_3CH{=}CH_2$

Β: $CH_2{=}CH_2$

46. Α: CH_3CHO, Γ: $HCHO$

49. Α: $CH_3CH_2CH_2Cl$,

Β: CH_3ONa

Γ: $CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$

63. Α: $CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$

Β: $CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOCH_3$

69. α. $CH_3CH_2C{\equiv}CH$

β. $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$

70. $CH_3CH_2\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}CH_3$

72. Α: $CH_3CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$

73. $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

74. Α: CH_3CH_2CHO

Γ: $CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$

75. $CH_3COO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_3$

76. $CH_3COOCH_2CH_3$

78. Α: CH_3CH_2CN

Δ: $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$

80. Α: $CH_3CH_2C{\equiv}CH$

Β: $CH_3CH_2COCH_3$

81. Γ: $C_6H_5CH(OH)CH_3$

82. Α: $CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$

Ε: $CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-COOH$

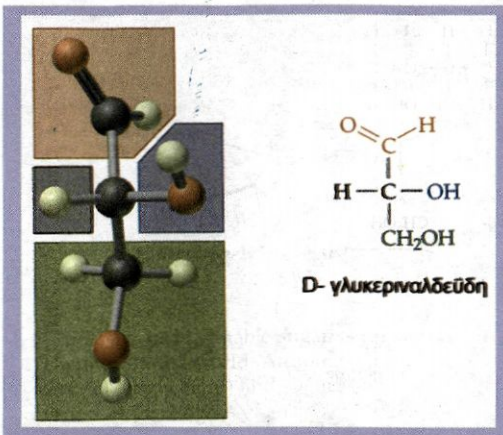
83. Α: $CH_3COO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_3$

Ε: $CH_3CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CN$

84. Α: $C_6H_5COO\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_3$

86. Α: CH_3CH_2CHO

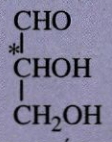
Γ: $CH_3CH{=}CH_2$



Γνωρίζεις ότι……

Στερεοχημικοί τύποι προβολής

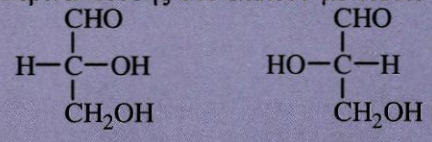
Πολύ πριν τον καθορισμό της χωροδιάταξης μιας ένωσης με τις *R* και *S* διατάξεις, ο Emil Fischer (1852-1919) είχε κατατάξει τα σάκχαρα σε δυο στερεοχημικές οικογένειες. Τα σάκχαρα είναι οι πρώτες οργανικές ενώσεις στις οποίες συναντήσαμε την οπτική ισομέρεια. Ο Fischer επέλεξε τη γλυκεριναλδεΰδη:



(2-υδροξυπροπανάλη) ως ένωση αναφοράς, γιατί είναι ο απλούστερος υδατάνθρακας που έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Επίσης, η γλυκεριναλδεΰδη περιέχει δραστικές χαρακτηριστικές ομάδες και μπορεί να μετατραπεί και συνεπώς να συσχετιστεί με άλλα είδη οργανικών ενώσεων.

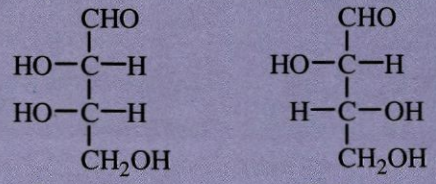
Ο Fischer προέβαλε τους στερεοχημικούς τύπους της γλυκεριναλδεΰδης στο επίπεδο με τέτοιο τρόπο, ώστε να δίνονται πληροφορίες για την ακριβή διάταξη στο χώρο.

Οι προβολές αυτές για τη γλυκεριναλδεΰδη είναι:



I II

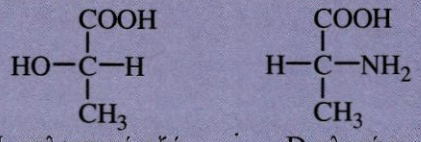
Τη μορφή I ο Fischer την ονόμασε *D* από το λατινικό Dextrum=δεξιό, γιατί περιέχει το υδροξύλιο δεξιά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα και τη μορφή II την ονόμασε *L* από το λατινικό Laevus=αριστερό, γιατί περιέχει το υδροξύλιο αριστερά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Το μόριο της γλυκεριναλδεΰδης αποτελεί όπως είπαμε το μόριο αναφοράς για το συμβολισμό των μορφών όλων των σακχάρων, όπως φαίνεται στα παραδείγματα που ακολουθούν.



L-ερυθρόζη D-θρεόζη

Το μόριο ενός σακχάρου χαρακτηρίζεται ως *D* ή *L* ανάλογα με το αν το υδροξύλιο που συνδέεται με τον ***κάτω*** (στην προβολή κατά Fischer) ασύμμετρο άτομο άνθρακα βρίσκεται δεξιά ή αριστερά.

Εκτός από το συμβολισμό των σακχάρων, τα *D* και *L* χρησιμοποιούνται επίσης για το συμβολισμό των α-υδροξυοξέων και των α-αμινοξέων. Στην περίπτωση όμως αυτή, το «κλειδί» για το χαρακτηρισμό ενός μορίου ως *D* ή *L* είναι η θέση του α-υδροξυλίου ή της α-αμινομάδας, όπως φαίνεται στα παραδείγματα.



L-γαλακτικό οξύ D-αλανίνη

Πρέπει να τονιστεί ότι οι συμβολισμοί *D* και *L*, όπως και οι *R* και *S*, δεν έχουν καμία σχέση με τη στροφική ικανότητα ενός μορίου. Δηλαδή, υπάρχουν μόρια *D* που είναι δεξιόστροφα, π.χ. *D*-(+) γλυκεριναλδεΰδη, όπως υπάρχουν και μόρια *D* που είναι αριστερόστροφα, π.χ. *D*-(-) γαλακτικό οξύ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

1-20. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

21. Διαβιβάζουμε το άγνωστο σώμα σε αραιό ψυχρό διάλυμα Br_2 (σε CCl_4). Αν το διάλυμα Br_2 που είναι κόκκινο αποχρωματιστεί, τότε ο υδρογονάνθρακας είναι αλκένιο, αν δεν αποχρωματιστεί το διάλυμα, τότε ο υδρογονάνθρακας είναι αλκάνιο.
$C_vH_{2v} + Br_2 \rightarrow C_vH_{2v}Br_2$

22. Τα αλκίνια με τύπο RC≡CH αντιδρούν με Na και δίνουν H_2, τα άλλα που δεν είναι του τύπου RC≡CH δεν αντιδρούν με Na.
$RC{\equiv}CH + Na \rightarrow RC{\equiv}CNa + \frac{1}{2}H_2$

23. Οι αλκοόλες αντιδρούν με Na και δίνουν H_2, οι αιθέρες δεν αντιδρούν.

24. Η διάκριση των αλκοολών μεταξύ τους μπορεί να στηριχθεί: α) στον τρόπο που οξειδώνονται, β) στο αν δίνουν ή όχι την αλογονοφορμική αντίδραση.

25. Το οξύ αντιδρά με $NaHCO_3$ και δίνει CO_2, ο εστέρας δεν αντιδρά.

26. Στηριζόμαστε στα εξής:
i) Τα οργανικά οξέα αντιδρούν με ανθρακικά ή όξινα ανθράκικα άλατα, ενώ δεν αντιδρούν οι φαινόλες και οι αλκοόλες.
ii) Οι φαινόλες αντιδρούν με διαλύματα NaOH ή KOH, ενώ οι αλκοόλες δεν αντιδρούν.

Ασκήσεις – προβλήματα

27. Τα κενά συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

28. Η 2-πεντανόλη.

29. Βλέπε θεωρία

30. α. $[\alpha]_+ = \frac{a}{ld} = \frac{+6°}{0{,}08 \cdot 1} = +75°$

β. $\alpha = [\alpha]_- \cdot l' \cdot d' = -75° \cdot 1 \cdot 0{,}05 = -3{,}75°$

31. Έστω ότι το μίγμα περιέχει x g A και y g B.
$m_{\text{μίγματος}} = 2\text{ g} \rightarrow x + y = 2$ (1)
Το άθροισμα της γωνίας στροφής που προκαλεί το A και της γωνίας στροφής που προκαλεί το B ισούται με τη γωνία στροφής που προκαλεί το μίγμα.
$\alpha_A + \alpha_B = \alpha_{\text{μίγματος}}$
$[\alpha]_A ld + [\alpha]_B ld = +0{,}4°$
$\frac{-24°1x}{20} + \frac{-32°1y}{20} = 0{,}4 \Leftrightarrow 32y - 24x = 8$ (2)
Λύνουμε το σύστημα των (1) και (2) και βρίσκουμε x = 1, y =1.

32. α. 3-μεθυλο-εξάνιο
β. 3-μεθυλο-1-πεντένιο
γ. 3-μεθυλο-1-πεντίνιο
δ. 2-βουτανόλη
ε. 2-μεθυλοβουτανικό οξύ

33. Έχουμε 8 ισομερείς αλκοόλες με Μ.Τ. $C_5H_{11}OH$
Ασύμμετρο άτομο άνθρακα έχουν: η 2-πεντανόλη,
η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη και η 2-μεθυλο-1-βουτανόλη.

34. α. Σωστό
β. Όχι οπωσδήποτε, γιατί αν τα 2 ασύμμετρα άτομα C έχουν τους ίδιους υποκαταστάτες τότε οι δυνατοί στερεοχημικοί τύποι είναι 3.
γ. Σωστό από τον ορισμό των εναντιομερών.
δ. Σωστό, από τον ορισμό των διαστερεοϊσομερών.

35. 4 στερεοϊσομερή – 2 ζεύγη εναντιομερών

4 ζεύγη διαστερεομερών.

36. 3,4-διμεθυλο-εξάνιο, 3 τύποι γιατί υπάρχει μεσομορφή.

37. α-4, β-8, γ-3, δ-2, ε-2, ζ-1.

38. Α: 2 Β: 1 Γ: 2 Δ: 4 Ε:3

39. Παρόμοια με τις παραπάνω.

40. 4 περιπτώσεις (γεωμετρική και οπτική ισομέρεια).

41. 4 δυνατά στερεοϊσομερή (1 οπτική, 3 γεωμετρική).

42. Βλέπε θεωρία. Γράφουμε ένα παράδειγμα για να δείξουμε την εφαρμογή του κανόνα του Markovnikov:
$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$

43. Βλέπε θεωρία.
Γράφουμε ένα παράδειγμα:
$CH_3CH_2C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\text{καταλύτες}} CH_3CH_2COCH_3$

44. Α: $CH_3CH{=}CH_2$ Β: $CH_2{=}CH_2$ Γ: CH_2ClCH_2Cl

45. Βλέπε θεωρία. Γράφουμε ένα παράδειγμα.
$CH_3CH_2CHO + HCN \rightarrow CH_3CH_2CH(OH)CN$

46. Α: CH_3CHO
Β: $CH_3CHOHCN$
Γ: $HCHO$
Δ: CH_3CH_2OMgBr

47. Για να διαλέξουμε την καρβονυλική ένωση και το αντιδραστήριο Grignard προσέχουμε ποια είναι η αλκοόλη που θέλουμε να

παρασκευάσουμε. Αναφέρουμε το παράδειγμα της 2-βουτανόλης όπου υπάρχουν 2 δυνατές πορείες.

$CH_3CH_2MgBr + CH_3CHO \rightarrow \ldots$

$CH_3MgBr + CH_3CH_2CHO \rightarrow \ldots$

48. Γράφουμε ένα παράδειγμα για να δείξουμε τον κανόνα του Saytseff.

$$CH_3CH_2CH(Cl)CH_3 + NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} CH_3CH{=}CHCH_3 + NaCl + H_2O$$

49. Α: $CH_3CH_2CH_2Cl$ Β: CH_3ONa Γ: $CH_3CH(Cl)CH_3$

50. Βλέπε θεωρία.

51. α.

$$5CH_3CH_2CHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3CH_2COOH + K_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

β.

$$CH_3CH_2CHO + 2CuSO_4 + 5NaOH \longrightarrow CH_3CH_2COONa + Cu_2O\downarrow + \\ + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

γ.

$$CH_3CH_2CHO + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COONH_4 + \\ + 2Ag + 2NH_4NO_3$$

52. Βλέπε θεωρία.

π.χ. δ.

$$5(COONa)_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

53. α. $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

β. $C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$

γ. $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

54. $CH_3CH_2NH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2NH_3^+Cl^-$

$CH_3NHCH_3 + HCl \rightarrow (CH_3)_2NH_2^+Cl^-$

55. α. $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} CH_3CHO$

Με [O] συμβολίζουμε γενικά τα οξειδωτικά σώματα.

β. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{\theta.H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

$\xrightarrow[H^+]{+H_2O} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

γ. $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHClCH_2Cl$

$\xrightarrow[\text{αλκοόλη}]{+2NaOH} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH + 2NaCl + 2H_2O$

56. Α: $CH_3CH(OH)CH_3$

Β: $CH_3CH(CH_3)OCH_3$

Γ: $CH_3CH(CH_3)CN$

Δ: $CH_3CH{=}CH_2$

57. α. $CH_3CH_2CH_2Cl + AgOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$

$\xrightarrow[-H_2O]{2[O]} CH_3CH_2COOH \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} CH_3CH_2COONa$

$\xrightarrow{+NaOH} CH_3CH_3 + Na_2CO_3$

β. $CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + 4Cl_2 + 6NaOH \rightarrow CH_3CH_2COONa +$
$CHCl_3 + 5NaCl + 5H_2O$

$CH_3CH_2COONa + HCl \rightarrow CH_3CH_2COOH + NaCl$

58. α. $CH_3CH_2OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl^* + SO_2 + HCl$

$2CH_3CH_2Cl + 2Na \rightarrow 2NaCl + CH_3CH_2CH_2CH_3$

β. $CH_3CH_2OH + [O] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

$CH_3CH_2Cl^* + Mg \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{ξηρός}} CH_3CH_2MgCl$

$CH_3CHO + CH_3CH_2MgCl \rightarrow CH_3CH(CH_2CH_3)OMgCl$

$\xrightarrow{+H_2O} CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + Mg(OH)Cl$

γ. $CH_3CH_2OH + 2[O] \rightarrow CH_3COOH^{**} + H_2O$

$CH_3COOH^{**} + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$

$2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$

$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CaCO_3 + CH_3COCH_3$

* Το CH_3CH_2Cl που παρασκευάσαμε στην πρώτη περίπτωση δεν το παρασκευάζουμε στις άλλες περιπτώσεις, απλώς το χαρακτηρίζουμε με *, εννοώντας ότι γνωρίζουμε την παρασκευή του. Το ίδιο θα κάνουμε και στις επόμενες ασκήσεις.

59. α. $CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3CH(OH)CN$
$\xrightarrow{+2H_2O} CH_3CH(OH)COOH$
β. $CH_3CHO + [O] \rightarrow CH_3COOH$
$CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH^*$
$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$
γ. $CH_3CH_2OH^* + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl^{**} + SO_2 + HCl$
$CH_3CH_2Cl + Mg \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{ξηρός}} CH_3CH_2MgCl$
$CH_3CHO + CH_3CH_2MgCl \rightarrow CH_3CH(OMgCl)CH_2CH_3$
$\xrightarrow{+H_2O} CH_3CH_2CHOHCH_3 + Mg(OH)Cl$
δ. $CH_3CHO + 3Cl_2 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + CHCl_3 + 3NaCl + 3H_2O$
$HCOONa + HCl \rightarrow HCOOH + NaCl$
ε. $2CH_3CH_2Cl^{**} + 2Na \rightarrow 2NaCl + CH_3CH_2CH_2CH_3$
στ. $2CH_3CH_2Cl^{**} + KCN \rightarrow CH_3CH_2CN + KCl$
$CH_3CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow{+H^+} CH_3CH_2COOH + NH_3$
$2CH_3CH_2COOH + CaO \rightarrow (CH_3CH_2COO)_2Ca + H_2O$
$(CH_3CH_2COO)_2Ca \rightarrow CH_3CH_2COCH_2CH_3 + CaCO_3$
$CH_3CH_2COCH_2CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

60. α. $CH_3C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3COCH_3$
β. $CH_3C{\equiv}CH + H_2 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_3CH(Cl)CH_3$
$CH_3C{\equiv}CH + Na \rightarrow CH_3C{\equiv}CNa + ½H_2$
$CH_3C{\equiv}CNa + CH_3CH(Cl)CH_3 \rightarrow NaCl + CH_3C{\equiv}CCH(CH_3)CH_3$

61. Διαβιβάζουμε το άγνωστο αέριο σε διάλυμα CuCl και NH_3. Αν αντιδράσει με CuCl και NH_3 είναι το 1-βουτίνιο.
$CH_3CH_2C{\equiv}CH + CuCl + NH_3 \rightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCu\downarrow + NH_4Cl$
Αν δεν αντιδράσει θα είναι το 1-βουτένιο ή το βουτάνιο. Διαβιβάζουμε το αέριο σε διάλυμα Br_2 σε CCl_4, οπότε αν αποχρωματιστεί το διάλυμα τότε το αέριο είναι το 1-βουτένιο:

$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3CH_2CH(Br)CH_2Br$
ενώ αν δεν αποχρωματιστεί είναι το βουτάνιο.

62. A: $CH_3CH_2C{\equiv}CH$
B: $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$

63. Αντιδρά με Na, είναι αλκοόλη, δεν οξειδώνεται, είναι τριτοταγής.
Η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη.

64. Ελέγχουμε τα περιεχόμενα ποιων δοχείων αντιδρούν με Na. Θα παρατηρήσουμε ότι το περιεχόμενο ενός δοχείου δεν αντιδρά. Εκεί περιέχεται ο αιθέρας. Στα άλλα δύο δοχεία, περιέχονται οι 2 αλκοόλες. Ελέγχω τυχαία αν το περιεχόμενο του ενός δοχείου δίνει κίτρινο ίζημα με διάλυμα I_2 + NaOH, αν δίνει εκεί είναι η 2-προπανόλη και στο άλλο η 1-προπανόλη. Αν δε δίνει κίτρινο ίζημα, θα είναι το αντίθετο.

65. Η μόνη από τις αλκοόλες του τύπου C_4H_9OH που δίνει αλογονοφορμική αντίδραση είναι η 2-βουτανόλη, άρα:
B: $CH_3CH_2CHOHCH_3$ και
A: $CH_3CH_2CHClCH_3$

66. Επειδή η A δεν αντιδρά με αντιδραστήριο Fehling είναι κετόνη και επειδή δε δίνει αλογονοφορμική δεν είναι μεθυλοκετόνη, άρα είναι η $CH_3CH_2COCH_2CH_3$: διαιθυλοκετόνη.

67. Επειδή η αλκοόλη Γ οξειδώνεται, δεν είναι τριτοταγής, οπότε η A είναι αλδεϋδη.
A: CH_3CH_2CHO
B: $CH_3CH_2CH(CH_3)OMgBr$
Γ: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
Δ: $CH_3CH_2COCH_3$

68. Η ουσία Α συμπεραίνουμε εύκολα ότι είναι εστέρας, οπότε από τη συνέχεια φαίνεται ότι η Β είναι άλας και μάλιστα το CH_3COONa, οπότε η Γ έχει Μ.Τ. C_3H_7OH και επειδή δίνει αλογονοφορμική είναι η 2-προπανόλη. Δηλαδή έχουμε:
Β: CH_3COONa
Γ: $CH_3CH(OH)CH_3$
Α: $CH_3COOCH(CH_3)CH_3$

69. Η ένωση Δ περιέχει 2 άτομα C στο μόριό της και η ένωση $C_4H_8O_2$ είναι εστέρας.
Β: CH_3COONa
Γ: CH_3CH_2OH
Δ: CH_3COOH
Α: $CH_3COOCH_2CH_3$

70. Η Α είναι εστέρας με γενικό τύπο $C_\nu H_{2\nu+1}COOC_\mu H_{2\mu+1}$.
$C_7H_{14}O_2 + H_2O \rightarrow C_\nu H_{2\nu+1}COOH + C_\mu H_{2\mu+1}OH$.
Λύνουμε το σύστημα:
$\nu + \mu + 1 = 7$
$14\nu + 46 = 14\mu + 18$
και βρίσκουμε $\nu = 2$, $\mu = 4$.
Η αλκοόλη πρέπει να είναι δευτεροταγής, άρα ο εστέρας είναι ο $CH_3CH_2COOCH(CH_3)CH_2CH_3$: προπανικός δευτεροταγής βουτυλεστέρας.

71. $$CH_3CH_2Br \xrightarrow[-KBr]{+KCN} \underset{(A)}{CH_3CH_2CN} \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O/H^+} \underset{(B)}{CH_3CH_2COOH}$$

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{+AgOH} \underset{(\Gamma)}{CH_3CH_2OH} + AgBr$$

$$CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons \underset{(\Delta)}{CH_3CH_2COOCH_2CH_3} + H_2O$$

72. α. $\Delta T_f = K_f \cdot m$

$$1,2 = 4,8 \cdot \frac{4,71}{M_r} \frac{1000}{200} \text{ ή } M_r = 94,2$$

β. $(C_6H_6O)_x \rightarrow 94x = 94,2 \rightarrow x = 1,02$
Πρέπει x = 1 και ο Μ.Τ. C_6H_6O
γ. Η ένωση δεν είναι ακόρεστη, και είναι οξύ, άρα είναι η φαινόλη C_6H_5OH.

73. Α: $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ επειδή δίνει ίζημα με CuCl + NH_3
Β: $CH_3CH_2COCH_3$: η οποία δίνει την αλογονοφορμική
Γ: $CH_3CH_2C(CH_3)OHCN$

74. $C_6H_5CHOHCH_3$, 2 στερεοχημικοί τύποι.

75. Από τη Β που δίνει την αλογονοφορμική προσδιορίζονται εύκολα οι τύποι:
Α: $CH_3CH(Cl)CH_3$
Β: $CH_3CH(OH)CH_3$
Γ: CH_3COCH_3
Δ: $CH_3C(CH_3)OHCN$
Ε: $CH_3C(CH_3)OHCOOH$

76. Είναι εύκολο να διαπιστώσουμε ότι η ένωση Α είναι εστέρας, η Γ είναι αλκοόλη (C_4H_9OH) που δίνει αλογονοφορμική, οπότε προσδιορίζουμε εύκολα ότι
Β: CH_3COOH
Δ: $CH_3CH_2COCH_3$
Γ: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
Ε: $CH_3CH_2C(CH_3)OHCN$
Α: $CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3$

77. α., β. Η αλκοόλη $C_4H_{10}O$ (Α) είναι οπτικά ενεργή και είναι η $CH_3CH_2CHOHCH_3$ με 2 στερεοχημικούς τύπους:
η Β είναι το C_6H_5COONa αφού δίνει βενζόλιο (C_6H_6) με θέρμανση με NaOH και η Α: $C_6H_5COOCH(CH_3)CH_2CH_3$ – βενζοϊκός δευτεροταγής βουτυλεστέρας.
γ. Βλέπε θεωρία.

78. Πίνακας:

Ενώ-σεις/Ιδιότητες	α	β	γ	δ
CH_3CH_2OH	3 – 5 – 6	2 – 4 – 5		
$CH_3CH_2CH_2OH$	3 – 5 – 6	1 – 3 – 6		
CH_3COCH_3	1 – 2 – 4	2 – 4 – 5		
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	1 – 2 – 4	1 – 3 – 6		
CH_3CHO	1 – 2 – 4	2 – 4 – 5		4
CH_3COOH	3 – 5 – 6	1 – 3 – 6	6	

Εύκολα συμπεραίνουμε:
6: CH_3COOH
5: CH_3CH_2OH
4: CH_3CHO
3: $CH_3CH_2CH_2OH$
2: CH_3COCH_3
1: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

79. Αν μελετήσουμε τη θεωρία, διαπιστώνουμε εύκολα ότι:
B: $CH_3CH_2CH_2Cl$ E: $CH_3CH(CH_3)MgCl$
Γ: $CH_3CH{=}CH_2$ A: CH_3CH_2CHO
Δ: $CH_3CH(Cl)CH_3$
Z: $CH_3CH_2CH(OMgCl)CH(CH_3)CH_3$

80. Το αλκένιο έχει γενικό τύπο $C_\nu H_{2\nu} \rightarrow 14\nu = 70$ ή $\nu = 5$.
Η αλκοόλη που παράγεται είναι η $C_5H_{11}OH$ και είναι τριτοταγής (B).
Το αλκένιο έχει τύπο $CH_3CH{=}C(CH_3)_2$ ή $CH_3CH_2C(CH_3){=}CH_2$

81. $C_\nu H_{2\nu+1}X \xrightarrow{Mg} C_\nu H_{2\nu+1}MgX$
$\xrightarrow{+HCHO} C_\nu H_{2\nu+1}CH_2OmgX \xrightarrow{+H_2O} C_\nu H_{2\nu+1}CH_2OH$ + Mg(OH)X
(B)
Έστω x mol της αλκοόλης Γ που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση με γενικό τύπο $C_yH_{2y+1}CHOHCH_3$
$C_yH_{2y+1}CHOHCH_3 + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow C_yH_{2y+1}COONa + CHI_3 + 5NaI + 5H_2O$
x mol) x mol

$$\left.\begin{array}{l} x(14y+46)=3{,}7 \\ x394=19{,}7 \end{array}\right\} x=0{,}05 \text{ και } y=2$$

Η αλκοόλη Γ είναι η $CH_3CHOHCH_3$.
Η Β ισομερής της Γ είναι η $CH_3CH_2CH_2OH$ και
η Α είναι η CH_3CH_2X.

82. α. Από τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης υπολογίζουμε ότι ο εμπειρικός τύπος της Α είναι $(C_3H_8O)_x$. Από την
$M_r = 60 \rightarrow$
$36x + 8x + 16x = 60 \rightarrow x = 1$,
άρα ο μοριακός τύπος της Α είναι C_3H_8O.
β. Αφού αντιδρά με Na θα είναι αλκοόλη C_3H_7OH και οι δυνατοί συντακτικοί τύποι:
$CH_3CH_2CH_2OH$ 1-προπανόλη
$CH_3CH(OH)CH_3$ 2-προπανόλη
Αφού η Α δίνει αλοφορμική αντίδραση είναι η 2-προπανόλη.
γ. $5CH_3CH(OH)CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COCH_3 +$
$+ 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$\frac{5 \cdot 60\text{ g}}{12\text{ g}} = \frac{2\text{ mol}}{x}$ ή x = 0,08 mol X που περιέχονται σε 0,4 L δ/τος.

δ.

	CH_3COOH	$+ CH_3CH_2OH$	$\rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3$	$+ H_2O$
	1 mol	1 mol		
	-x mol	-x mol	+x mol	+x mol
	(1 – x) mol	(1 – x) mol	x mol	x mol

$$K_c = \frac{\frac{x}{V}\frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}\frac{1-x}{V}} = 4 \text{ ή } x = \frac{2}{3}$$

ε. $CH{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{+HOH} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$

$\xrightarrow{+Ca(OH)_2} (CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\theta} CH_3COCH_3$

$\xrightarrow{2|H|} (CH_3)_2CHOH$

$CH_3CHO + CH_3MgBr \rightarrow \ldots \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$

83. α. Η ένωση έχει μοριακό τύπο $C_xH_{2x}O_2$ οπότε 14x + 32 = 88 ή

x = 4 και ο μοριακός τύπος είναι ο $C_4H_8O_2$ και είναι οξύ ή εστέρας.

β. Βλέπε θεωρία.

Έχουμε 4 ισομερείς εστέρες και 2 ισομερή οξέα.

γ. Το οξύ είναι το HCOOH, το μόνο κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ που οξειδώνεται και η αλκοόλη έχει Μ.Τ. C_3H_7OH και επειδή δίνει αλογονοφορμική αντίδραση είναι η 2-προπανόλη και ο εστέρας:

$HCOOCH(CH_3)CH_3$: μεθανικός ισοπροπυλεστέρας.

δ. i) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2O} CH_3CH_2OH$

$\xrightarrow{+I_2+NaOH} HCOONa \xrightarrow{+HCl} HCOOH$

ii) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COOH \xrightarrow{+CaO} (CH_3COO)_2Ca$

$\xrightarrow{\theta} CH_3COCH_3 \xrightarrow{+H_2} (CH_3)_2CHOH$

iii) $HCOOH + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow HCOOCH(CH_3)CH_3 + H_2O$.

Με απόφαση της Ελληνικής Κυβέρνησης τα διδακτικά βιβλία του Δημοτικού, του Γυμνασίου και του Λυκείου τυπώνονται από τον Οργανισμό Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων και διανέμονται δωρεάν στα Δημόσια Σχολεία. Τα βιβλία μπορεί να διατίθενται προς πώληση, όταν φέρουν βιβλιόσημο προς απόδειξη της γνησιότητάς τους. Κάθε αντίτυπο που διατίθεται προς πώληση και δε φέρει βιβλιόσημο θεωρείται κλεψίτυπο και ο παραβάτης διώκεται σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 7 του Νόμου 1129 της 15/21 Μαρτίου 1946 (ΦΕΚ 1946, 108, Α΄).

Απαγορεύεται η αναπαραγωγή οποιουδήποτε τμήματος αυτού του βιβλίου, που καλύπτεται από δικαιώματα (copyright), ή η χρήση του σε οποιαδήποτε μορφή, χωρίς τη γραπτή άδεια του Παιδαγωγικού Ινστιτούτου.

ΕΚΔΟΣΗ Γ΄ 2008 – ΑΝΤΙΤΥΠΑ 10.000 – ΑΡ. ΣΥΜΒΑΣΗΣ 1170/14-4-08
ΕΚΤΥΠΩΣΗ: Π. ΒΕΡΒΑΤΗΣ & ΣΙΑ Ε.Ε. – ΒΙΒΛΙΟΔΕΣΙΑ: Α. ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ & ΣΙΑ Ε.Ε.